

# **Atomare Struktur und elektrischer Widerstand amorpher $\text{Na}_x\text{Sn}_{100-x}$ -Legierungen**

von der Fakultät für Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Chemnitz  
genehmigte  
Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades

**doctor rerum naturalium**

**Dr. rer. nat.**

vorgelegt

von **Dipl.-Phys. Oliver Madel**  
geboren am 11. November 1968 in Bretten

eingereicht am 30.09.1998

Gutachter:

Prof. Dr. Peter Häußler  
Prof. Dr. Heinrich Solbrig  
Prof. Dr. Friedrich Hensel

Tag der Verteidigung: 19.01.1999

# Bibliographische Beschreibung

## Thema:

Oliver Madel: Atomare Struktur und elektrischer Widerstand amorpher  $\text{Na}_x\text{Sn}_{100-x}$ -Legierungen  
Technische Universität Chemnitz  
Dissertation 1998

## Referat

Im Rahmen dieser Arbeit werden Untersuchungen der atomaren Struktur und des elektrischen Widerstands an *in-situ* hergestellten amorphen  $\text{Na}_x\text{Sn}_{100-x}$ -Legierungen im Temperaturbereich  $2\text{K} < T < 500\text{K}$  vorgestellt. Zur Herstellung der hochreaktiven dünnen Schichten wird eine neu entwickelte Präparationsmethode unter Reinstgasatmosphäre und Ultrahochvakuum benutzt. Die Messungen müssen im UHV durchgeführt werden.

In amorphem Na-Sn gibt es zwei im Sinne von Hume-Rothery bzw. Peierls elektronisch stabilisierte Bereiche, die jeweils einer Phase zugeordnet werden können.

In Phase I ( $0 \leq x \leq 50$ ) können sich die Atome nur durch eine Erhöhung der Atomzahldichte, was einer Volumenverkleinerung entspricht, in die Friedelminima des Paarpotentials legen. Dazu gibt das Na sein äußeres Elektron ab und verkleinert damit seinen Radius. Der zweite Peak im Strukturfaktor  $S(K)$  verschiebt hier parallel zum Durchmesser der Fermikugel  $2k_F$  und ist damit der elektronisch induzierte. Der Peak liegt sehr nahe bei  $2k_F$ . Dadurch ergeben sich starke Anomalien im elektronischen Transport, im mittleren Konzentrationsbereich macht das System sogar einen Metall-Isolator-Übergang.

In Phase II ( $60 \leq x \leq 73$ ) liegen die Atome ohne Änderung des Volumens in den Friedelminima. In der vorliegenden Arbeit wird davon ausgegangen, daß das Na eine Umgebung aufbaut bzw. findet, die der des reinen Na nahekommt. In Phase II ist der erste Peak in  $S(K)$  der elektronisch induzierte. Das System verhält sich hier ähnlich wie vergleichbare Edelmetall-Polyvalentelement-Legierungen, bei einer effektiven Valenz  $\bar{Z} = 1.8e/a$  fallen der Peak und  $2k_F$  exakt zusammen. In dieser Phase tritt aber in  $S(K)$  ein Prepeak bei kleinen Streuvektoren auf. In der elektronischen Zustandsdichte ergibt sich ein Pseudogap bei  $E_F$  und das Material wird ein schlechtes Metall.

Im Überlappungsbereich ( $50 < x < 60$ ) koexistieren beide Phasen nebeneinander. Dies wird durch ein in zwei Abstände aufgespaltenes erstes Maximum in der Atomverteilungsfunktion deutlich. Die Atome besetzen durch ihre Umverteilung von der einen zur anderen Phase scheinbar auch die Positionen zwischen den Friedelminima.

## Schlagworte

Strukturuntersuchung, Elektronenbeugung in Transmission, Na-Sn, Präparation hochreaktiver Materialien, Elektronische Stabilisierung, Hume-Rothery-System, Peierls-System, Resonanzartige Wechselwirkung, Komplexbildung, Atomzahldichteanomalie, Ladungstransfer, Zintl-Systeme, Prepeak, Metall-Isolator-Übergang

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>2. Grundlagen</b>	<b>11</b>
2.1 Zintl-Ionen.....	11
2.2 Komplexbildung in flüssigen Na-Sn-Legierungen .....	12
2.3 Elektronische Stabilisierung ungeordneter Systeme.....	16
2.3.1 Amorphe und flüssige Edelmetall-Polyvalentelement-Legierungen.....	16
2.3.2 Flüssige Na-Sn-Legierungen .....	20
<b>3. Experimentelles</b>	<b>23</b>
3.1. Probenpräparation .....	23
3.2 Verschleißbarer Drehrohrofen .....	24
3.3 Aufbau des Kryostaten.....	25
3.4 Probenhalter .....	26
3.5 Ultrahochvakuum.....	27
3.6 Elektronenbeugung .....	28
<b>4. Auswertung</b>	<b>31</b>
4.1 Kinematische Streutheorie .....	31
4.2 Auswerteverfahren.....	33
<b>5. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>37</b>
5.1 Strukturuntersuchung.....	37
5.1.1 Strukturfaktor nach dem Aufdampfen.....	37
5.1.2 Reduzierte Atomverteilung nach dem Aufdampfen.....	42
5.1.3 Struktur nach dem Tempern .....	45
5.1.4 Der Prepeak .....	48
5.1.5 Atomzahldichteanomalie.....	52
5.1.6 Höhe der dominanten Peaks im Strukturfaktor .....	54
5.1.7 Koordinationszahlen.....	56
5.1.8 Abschließende Zusammenfassung der Strukturuntersuchung.....	57

5.2 Elektrischer Widerstand.....	58
5.2.1 Tempverhalten des elektrischen Widerstands .....	59
5.2.2 Irreversible Widerstandsänderung .....	62
5.2.3 Reversible Widerstandsänderung .....	63
5.2.4 Spezifischer Widerstand.....	64
5.2.5 Charakteristische Temperaturen des elektrischen Widerstands .....	66
5.2.6 Supraleitung.....	67
 <b>6. Zusammenfassung</b>	 <b>69</b>
 <b>Anhang A</b>	 <b>71</b>
 <b>Literaturverzeichnis</b>	 <b>73</b>
 <b>Selbständigkeitserklärung</b>	 <b>77</b>
 <b>Thesen</b>	 <b>79</b>
 <b>Lebenslauf</b>	 <b>81</b>

# 1. Einleitung

Die Forschung auf dem Gebiet der Festkörperphysik hat mit der amorphen Phase eine Gruppe von Stoffen mit besonderen physikalischen Eigenschaften und technologisch interessanten Anwendungen gefunden. Bei Elementen und Legierungen mit überwiegend metallischer Bindung ist meist eine der Schmelze vergleichbare Struktur zu finden, die flüssigamorph genannt wird. Amorphe Festkörper weisen im Gegensatz zu kristallinen Festkörpern keine Fernordnung, sondern nur Nahordnung auf. Die amorphe Phase ist ein metastabiler Zustand, der bei hinreichend hohen Temperaturen eine Phasenumwandlung in den thermodynamischen Gleichgewichtszustand vollzieht. Diese kann gemäß der Ostwaldschen Stufenregel [1] über mehrere Schritte erfolgen und endet normalerweise in einer kristallinen Phase des Gleichgewichtsphasendiagramms oder in einer Mischung solcher.

Die Methode der abschreckenden Kondensation aus der Dampfphase erlaubt die Herstellung sehr homogener amorpher Legierungen über einen weiten Konzentrationsbereich [2, 3]. Daneben haben sich in den letzten Jahren noch andere Methoden zur Herstellung amorpher Festkörper entwickelt, wie z.B. die Ionenimplantation [4] oder das lokale Aufschmelzen der Proben mit Laser- oder Elektronenstrahl [5, 6]. Auch ist es möglich die Ausgangsmaterialien durch Festkörperdiffusionsreaktionen [7] zu amorphisieren.

Die Materialklasse der amorphen Festkörper weckt aber nicht nur das Interesse an ihrer atomaren Struktur, sondern auch an dem im Vergleich zum entsprechenden kristallinen Zustand veränderten Verhalten anderer physikalischer Größen, wie z.B. den elektronischen Transporteigenschaften und der Elektronenstruktur. Amorphe und auch flüssige Systeme können als Modellsysteme für die gegenseitige Beeinflussung der elektronischen und statischen atomaren Struktur betrachtet werden, da die Struktur sich relativ leicht auf die elektronischen Bedingungen jeweils neu einstellen kann. Außerdem ist die Kenntnis des amorphen Stabilitätsbereichs sowohl aus der Sicht der physikalischen Grundlagen als auch aus technologischer Sicht von großer Wichtigkeit.

Die Untersuchungsmethode der atomaren Struktur von aus der Dampfphase kondensierten amorphen Materialien muß für dünne Schichten geeignet sein. Zusätzlich muß die Proben temperatur während des Meßvorgangs in der Nähe der Herstellungstemperatur bleiben, damit Relaxationseffekte in der Probe verhindert werden. Die Elektronenbeugung in Transmission mit der Möglichkeit der *in-situ*-Präparation bei tiefen Temperaturen erfüllt diese Anforderungen.

Die binären Legierungen von Alkalimetallen mit Polyvalentelementen (AM-PE-Legierungen) sind seit Jahrzehnten ein wichtiges Forschungsthema. Das Interesse lag in der Vergangenheit hauptsächlich an den in diesen Legierungssystemen auftretenden chemischen Verbindungen. Die Phasendiagramme solcher Legierungen sind aufgrund einer Vielzahl von Phasen sehr komplex. Abbildung 1.1 zeigt dies am Beispiel von Na-Sn.

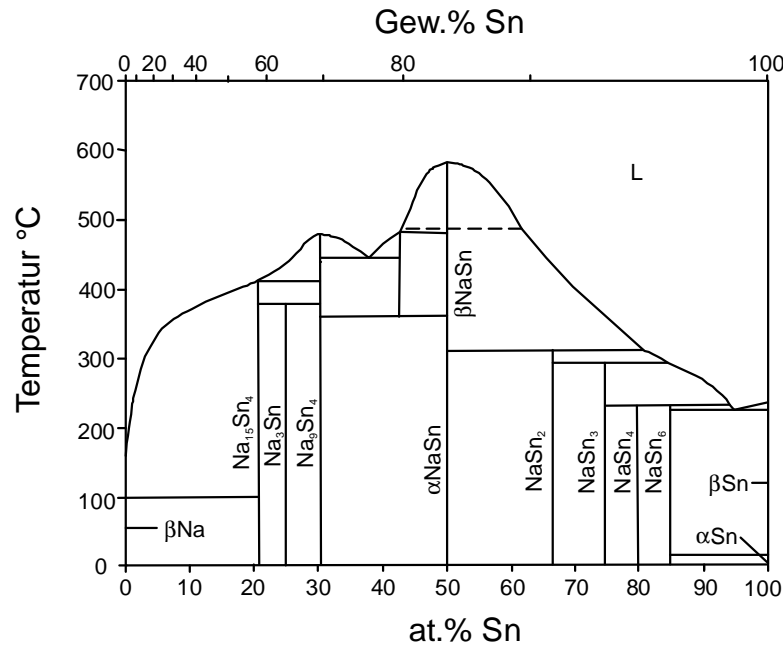


Abbildung 1.1: Gleichgewichtsphasendiagramm von Na-Sn nach Massalski [8].

Die ersten strukturellen Untersuchungen an Systemen mit Alkalimetallen hat man an kristallinen Na-Pb-Legierungen durchgeführt [9]. Bei diesen wurde Komplexbildung in Form negativ geladener  $(\text{Pb}_4)^{4-}$ -Cluster gefunden. Zum ersten Mal wurden Legierungen von Na mit Sn von Müller und Volk [10, 11] ebenfalls im kristallinen Zustand untersucht. Auch in diesen Legierungen gibt es negativ geladene tetraederförmige  $(\text{Sn}_4)^{4-}$ -Cluster. Diese Verbindungen werden als Zintl-Ionen bezeichnet [12]. Abbildung 1.2 gibt die Struktur von  $\beta\text{-NaSn}$  wieder [10].

Die Komplexbildung wird in der Literatur durch die stark unterschiedlichen Elektronegativitäten der Legierungspartner erklärt. Na hat eine Elektronegativität von 0.9 und Sn von 1.8 auf der Pauling-Skala. Dieser Unterschied führt zu einem Ladungstransfer vom Alkalimetall zum Polyvalentelement oder zu Clustern aus diesen und damit zu einem erhöhten Anteil ionischer Bindung. Dabei ändern sich die Ionenradien der beteiligten Elemente, besonders das Alkalimetall wird erheblich kleiner, und die Dichte des Materials wird größer werden. Sowohl in kristallinen wie auch in flüssigen AM-PE-Systemen wurden stark erhöhte Dichten festgestellt [13].

Sehr intensiv wurden bisher experimentelle Untersuchungen und theoretische Beschreibungen von AM-PE-Legierungen im Flüssigen durchgeführt. Es wurden dabei für solche Legierungen, die Polyanionverbindungen in der kristallinen Phase zeigen (z.B.  $(\text{Pb}_4)^{4-}$  bzw.  $(\text{Sb}^-)_\infty$ ), starke Parallelen zwischen der flüssigen und der zugehörigen kristallinen Phase gefunden. Eine Übersicht dazu findet man bei van der Lugt [13].

Es wird angenommen, daß die Bildung von Polyanionkomplexen immer durch die Bildung von kovalenten Bindungen begleitet ist. Damit wird das Auftreten eines Pseudogaps in der elektronischen Zustandsdichte [13] verursacht, wodurch der elektrische Widerstand  $\rho$  stark ansteigt. Der negative Temperaturkoeffizient  $d\rho/dT$  in komplexbildenden flüssigen Systemen ist dort am größten, wo  $\rho$  maximal ist [14, 15, 16]. Die Erklärung hierfür wird meist durch das Zusammenbrechen der Komplexe mit steigender Temperatur gegeben. Ein metallischer Zustand wird mit steigender Temperatur günstiger [17].

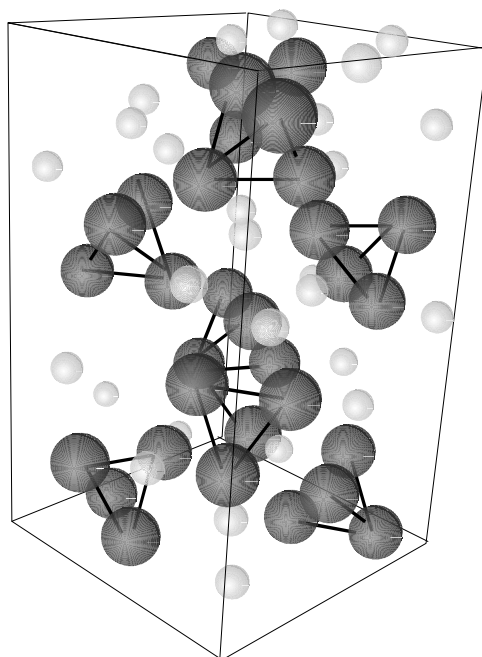


Abbildung 1.2: Struktur des kristallinen  $\beta$ -NaSn [10, 51]. Die größeren Kugeln stellen die Sn-Atome dar, die in Form von Tetraedern miteinander verbunden sind. Dazwischen liegen die Na-Atome.

Einflüsse der Leitungselektronen werden nur in einem Falle [40] für die Bildung der Polyanionkomplexe verantwortlich gemacht. In der Vergangenheit spielten solche Überlegungen keine besondere Rolle.

Strukturuntersuchungen mittels Neutronen- oder Röntgenbeugung können direkt Auskunft über die chemischen Konfigurationen dieser Systeme im flüssigen Zustand geben. Es zeigt sich dabei jedoch, daß sehr viele, verschiedene Polyanionkonfigurationen aus sehr vielen unterschiedlichen Modellvorstellungen die experimentell ermittelten Strukturfaktoren erklären können [18, 19, 20, 21].

Der zweite, sehr wichtige Aspekt für die Untersuchung amorpher Na-Sn-Legierungen ist eine Peierls-artige Wechselwirkung [22] zwischen atomarer Struktur und Elektronensystem. Im Amorphen wurden bisher eine ganze Reihe verschiedenster binärer Legierungen ohne Alkalimetalle untersucht. Vergleichbar den oben beschriebenen AM-PE-Systemen sind solche Legierungen, bei denen die monovalenten Alkalimetalle durch monovalente Edelmetalle ersetzt sind. Diese Edelmetall-Polyvalentelement-Legierungen (EM-PE-Legierungen), wie z.B. Cu-Sn, Au-Sn oder Au-Sb, zeigen stark vom System der Leitungselektronen beeinflusste strukturelle Eigenschaften [27].

Phasen, in denen die atomare Struktur durch die Leitungselektronen, beschrieben durch die mittlere Zahl der Valenzelektronen  $\bar{Z}$ , beeinflusst werden, bezeichnet man als Peierls- [22] bzw. Hume-Rothery-Phasen [23]. In das ursprünglich nur für kristalline Zustände aufgestellte Bild wurde von Häussler [24, 25] auch der amorphe Zustand für Legierungen mit  $\bar{Z} \geq 1.8e/a$  als weitere Hume-Rothery-Phase eingeordnet. Bei  $\bar{Z} = 1.8e/a$  stimmt die Fermikugel des Durchmessers  $2k_F$  mit der im amorphen Zustand kugelförmigen Jones-Zone exakt überein, es

liegt also ein Maximum im Strukturfaktor  $S(K)$  genau bei Streuvektoren  $K = 2k_F$ . Dies ist der Konzentrationsbereich maximaler resonanzartiger Wechselwirkung von Elektronensystem und atomarer Struktur, die zu einer Minimierung der Gesamtenergie führt [26]. Bei  $\bar{Z} > 1.8e/a$  kann sich die amorphe Struktur immer so einrichten, daß ein Maximum in  $S(K)$  in der Nähe von  $2k_F$  liegt. Amorphe Systeme sind durch ihre variable Struktur für die Untersuchung solcher Effekte günstig [27].

Untersuchungen amorpher Alkalimetall-Legierungen konnten in der Vergangenheit wegen der hoher Reaktivität mit Sauerstoff und Wasser nur sehr schwer realisiert werden. Erste Untersuchungen an amorphem Na-Sn wurden in [28] berichtet. Die einzelnen Komponenten wurden dabei aus zwei unterschiedlichen Öfen verdampft, wodurch eine genaue Konzentrationsbestimmung sehr schwierig war. Thermokraft- und Widerstandsmessungen wurden kürzlich in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt [29]. Dabei wurde eine neu entwickelte Präparationsmethode benutzt.

In der vorliegenden Arbeit wurde nun diese neue Probenpräparationsmethode unter völliger Reinstgasatmosphäre bzw. der Nutzung von UHV so weiterentwickelt, daß es möglich war, hochreine und in ihrer Zusammensetzung genau bestimmte Proben des Systems Na-Sn bei  $T = 4.2\text{K}$  herzustellen und Beugungsexperimente durchzuführen. Wegen der Reaktivität müssen die anschließenden Messungen von  $\rho(T)$  und  $S(K)$  im Ultrahochvakuum mit Drücken  $p < 10^{-9}\text{mbar}$  über den gesamten Temperaturbereich  $2\text{K} < T < 500\text{K}$  durchgeführt werden.

Ziel dieser Arbeit war vor allem die Klärung der Frage, ob auch amorphe AM-PE-Legierungen vom Typ Na-Sn im Hume-Rothery-Bild der amorphen EM-PE-Legierungen erklärt werden können, und welche stabilisierenden Effekte dazu notwendig sind.

In Kapitel 2 werden einige Grundlagen zu Zintl-Systemen und der Wechselwirkung zwischen Elektronensystem und atomarer Struktur in verschiedenen Systemen erläutert. Kapitel 3 zeigt die Probenpräparation und die Meßapparatur. Die Auswertemethode der Elektronenbeugung in Transmission wird in Kapitel 4 erläutert. Die Ergebnisse der Strukturuntersuchung und des elektrischen Widerstands werden in Kapitel 5 gezeigt und diskutiert. Im 6. Kapitel werden die Ergebnisse zusammengefaßt.



## 2. Grundlagen

In diesem Kapitel sollen kurz die grundlegenden Eigenschaften von Zintl-Ionen (Abschnitt 2.1) und von flüssigen Na-Sn-Legierungen wie sie in der Literatur beschrieben werden (Abschnitt 2.2) aufgezeigt werden. In Abschnitt 2.3 werden dann einige relevante Ergebnisse der elektronischen Stabilisierung ungeordneter Legierungen diskutiert.

### 2.1 Zintl-Ionen

Bereits im Jahre 1935 fanden Zintl und Woltersdorf [30] durch Strukturuntersuchungen mittels Röntgenbeugung an kristallinem Li-Al, daß dieses System die sogenannte  $B_{32}$ - oder auch NaTl-Struktur besitzt [31]. Sowohl die Na- als auch die Tl-Atome bilden in dieser jeweils ein diamantartiges Untergitter. Der Grund besteht darin, daß das Al ein Elektron vom Li erhält und damit zu  $Al^-$  wird. Dieses Ion ist isoelektronisch mit C, Si oder Ge und formt ein Diamantgitter. Die Li-Atome befinden sich in den freien Positionen des Al-Gitters und bilden ihrerseits auch wieder ein Diamantgitter.

Allgemein kann man das Zintl-Prinzip so verstehen, daß Anionen die gleiche Clustergeometrie formen, wie es für neutrale Atome der gleichen Valenzelektronenkonfiguration erwartet wird. Dieses Konzept wurde zuerst von Busmann [32] vorgeschlagen und dann von Klemm und Busmann [33] weiter untersucht und bearbeitet. Mit diesem sogenannten ZKB-Konzept (Zintl, Klemm, Busmann) werden meist die Clusterbildungen in den AM-PE-Legierungen beschrieben. Dieses Bild benötigt den Transfer von Elektronen vom elektropositiven Alkalimetall zum elektronegativen Polyvalentelement; oder besser formuliert: die Wellenfunktionen der transferierten Elektronen werden in dem tiefen Elektron-Ion-Potential der Polyvalentelemente lokalisiert. Berechnungen zur Bandstruktur an kristallinem  $\beta$ -NaSn bestätigten dieses Bild [34]. Die Bandstruktur von kristallinem Na-Sn mit den vorhandenen  $(Sn_4)^{4-}$  Zintl-Ionen ist zu der von  $P_4$  und  $As_4$  [35, 36] sehr ähnlich. Die Fermienergie liegt in einem Gap zwischen den bindenden und antibindenden Zuständen des  $(Sn_4)^{4-}$  [37].

Die Tetraedereinheiten der Anionen treten in allen Legierungen von Si, Ge, Sn und Pb mit Na, K, Rb und Cs auf. Nur Li bildet hier eine Ausnahme. Das kann man in einem von Geertsma vorgeschlagenen Stabilitätsmodell [37, 38] für Legierungen von Alkalimetallen mit Elementen der IV. Hauptgruppe verstehen. Hier ist die Bildung von Zintl-Ionen von der Größe der Alkalimetallatome beeinflusst. Die Atomvolumina ändern sich um einen Faktor 5.3 von Li nach Cs. Dadurch sind z.B. im Cs-Pb-System die Pb-Atome durch die Größe der Cs-Atome so weit voneinander getrennt, daß diese aufgrund der stark reduzierten Pb-Pb-Wechselwirkung ihre Energie nur durch die Bildung von Pb-Clustern absenken können. Tight-Binding-Rechnungen für ein Pseudogitter [37] zeigen einen Übergang vom geclusterten (für Na bis Cs) zum nichtgeclusterten Zustand (Li). Diese Beschreibung wird als sehr allgemein angenommen und sollte sowohl für kristalline als auch nichtkristalline Zustände gültig sein.

## 2.2 Komplexbildung in flüssigen Na-Sn-Legierungen

### Elektrischer Widerstand

Messungen des spezifischen elektrischen Widerstands  $\rho$  an flüssigem  $\text{Na}_x\text{Sn}_{100-x}$  [14] (Abbildung 2.1) zeigen ein stark ausgeprägtes Maximum bei  $x = 57$  ( $\text{Na}_4\text{Sn}_3$ ) und eine Schulter bei  $x = 77$  ( $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ ). Das starke Maximum in der Nähe der äquiatomaren Konzentration wurde als Indiz für die Bildung von Komplexen in Form von Sn-Clustern interpretiert [14]. Diese hohen Widerstände entstehen nach Mott und Davis [39] durch diffusive Bewegung der Leitungselektronen.

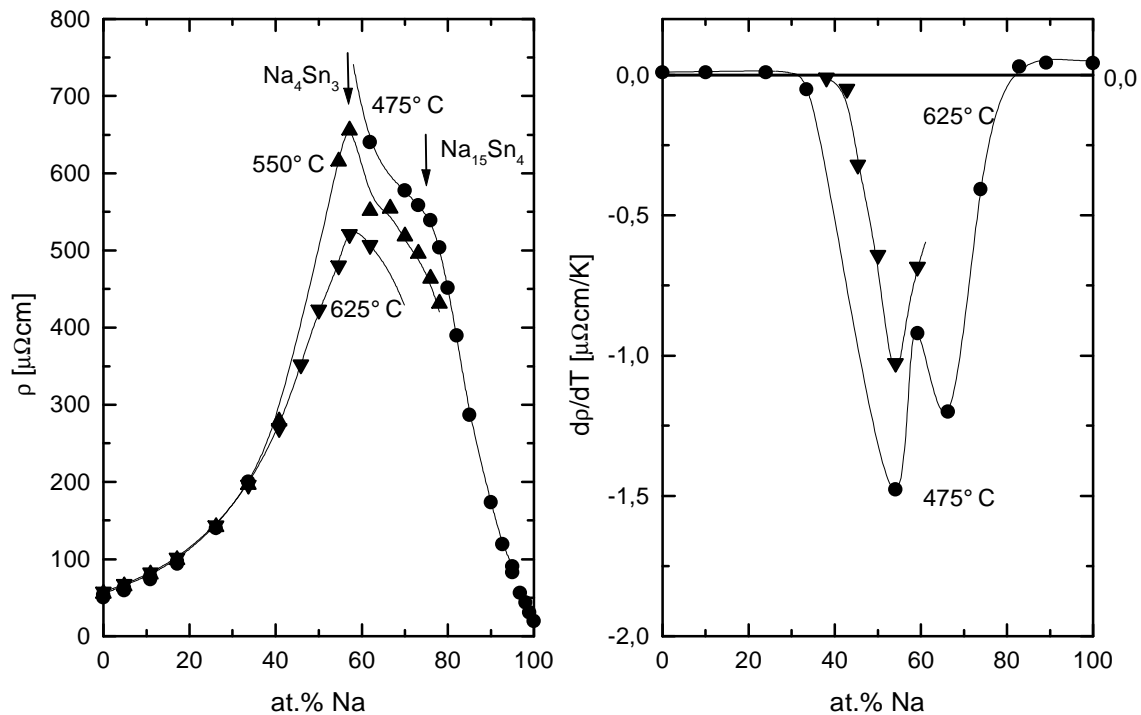


Abbildung 2.1: Spezifischer Widerstand  $\rho$  (links) und Temperaturkoeffizient  $d\rho/dT$  (rechts) von fl-Na-Sn als Funktion der Zusammensetzung und der Temperatur [14]. Die Pfeile deuten die Lage des Maximums bzw. der Schulter auf der Konzentrationsachse an.

Die Temperaturkoeffizienten  $d\rho/dT$  [14] sind auf der rechten Seite von Abbildung 2.1 dargestellt.  $d\rho/dT$  ist in den Konzentrationsbereichen mit großem  $\rho$  besonders stark negativ. Der Anstieg des spezifischen Widerstands und auch des Betrages von  $d\rho/dT$  mit fallender Temperatur werden in [14] der vermehrten Komplexbildung zugeschrieben.

Sowohl nach theoretischen [40, 41, 42] als auch nach experimentellen Untersuchungen [43, 44] ist die elektronische Zustandsdichte (DOS) bei der Fermienergie  $E_F$  stark erniedrigt. In Abhängigkeit von der Konzentration kann es sogar zu einem Metall-Nichtmetall-Übergang kommen [13].

*Atomare Struktur*

Strukturuntersuchungen mittels Neutronenbeugung an flüssigem  $\text{Na}_x\text{Sn}_{100-x}$  [18] wurden als Unterstützung für das Bild der Komplexbildung angeführt. Die experimentellen Daten sind in Abbildung 2.2 wiedergegeben.

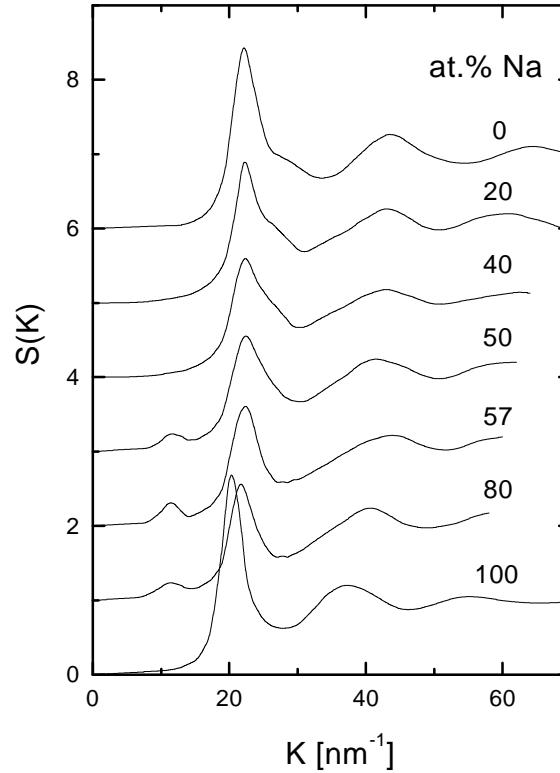


Abbildung 2.2:  $S(K)$  für fl-Na-Sn. Die an den Kurven angegebenen Zahlen geben den Na-Gehalt an. Die Messungen wurden mit Neutronenstreuung bei einer Temperatur von 25°C über der Liquidustemperatur durchgeführt [18].

Ab  $x \approx 50$  ist in  $S(K)$  eine erhöhte Streuintensität in Form eines Prepeaks bei kleinen Impulsüberträgen  $K_{pp} \approx 12\text{nm}^{-1}$  zu erkennen. Seine maximale Intensität erreicht dieser Prepeak zwischen 50 und 80 at.% Na. Er bleibt bis zu  $x = 80$  erhalten. Eine in [18] nur erwähnte Messung an einer Probe mit 90 at.% Na zeigt keinen Prepeak mehr. Für die Probe  $\text{Na}_{50}\text{Sn}_{50}$  tritt er bei Streuvektoren  $K_{pp} = 10.5\text{nm}^{-1}$  auf. Nach einer von James [45] aufgestellten Formel für die Berechnung des zugehörigen Abstands im Ortsraum für diatomare Gase:

$$d = \frac{1.23\lambda}{2 \sin \Theta} = 1.23 \frac{2\pi}{K}$$

erhält man für  $K = K_{pp}$  in  $\text{Na}_{50}\text{Sn}_{50}$  einen Wert von  $d_{pp} = 0.74\text{nm}$ .

Nach einer Methode von Steeb und Hezel [46] wird  $S(K)$  zweimal fouriertransformiert: einmal mit und einmal ohne Prepeak. Mit dieser Methode errechnet sich ein Abstand  $d_{pp} = 0.7\text{nm}$  [18]. Beide Möglichkeiten zur Bestimmung des zu  $K_{pp}$  gehörenden Abstandes im Ortsraum stimmen sehr gut mit den in [10] für kristallines NaSn gefundenen kürzesten Abständen zwischen den Zentren der tetraederförmigen  $\text{Sn}_4$ -Cluster von 0.68 und 0.74nm

überein. Die Abstände der Sn-Atome im Tetraeder selbst betragen 0.297nm [10]. Der Prepeak könnte somit nach den Autoren im flüssigen wie auch im kristallinen Zustand den Abständen der Sn<sub>4</sub>-Tetraeder, getrennt durch Na-Atome, zugeschrieben werden.

In Abbildung 2.2 ist in den Sn-reichen Legierungen eine Schulter auf der rechten Seite des Hauptpeaks zu erkennen. Diese Asymmetrie wird mit zunehmender Na-Konzentration kleiner; verschwunden ist sie letztlich bei 80 at.% Na. Nach der oben erwähnten Formel von James entspricht diesem Streuvektor bei  $K \approx 30\text{nm}^{-1}$  ein Abstand im Ortsraum von  $d \approx 0.26\text{nm}$ . In [18] wird dieser Abstand den bereits in flüssigem Sn gefundenen tetraederförmigen Sn-Komplexen mit gleicher Länge [47] zugeschrieben. Eine Erklärung für das Verschieben der Schulter mit zunehmendem Na-Gehalt konnte nicht gegeben werden.

### Komplexbildung

Der Prepeak und der stark erhöhte Widerstand werden der bereits in fl-Na-Sn auftretenden Clusterbildung in Form von Sn<sub>4</sub>-Tetraedern zugeschrieben [14, 18]. Mit steigender Temperatur wird der Prepeak kleiner [18], was auf ein Zerfallen der Komplexe bei höheren Temperaturen schließen läßt. Andererseits wurde durch Neutronenbeugungsmessungen der Prepeak auch bei hohen Temperaturen nachgewiesen [48]. Jedoch verschiebt er sich mit steigender Temperatur zu kleineren  $K$ . Diese Verschiebung wurde so interpretiert, daß mit steigender Temperatur der mittlere Abstand der Cluster größer wird [49], was durch das Zerfallen von Clustern erklärt wird.

### Strukturmodelle

In mehreren theoretischen Arbeiten wurden die in Experimenten an flüssigen Legierungen mit Alkalimetallen gefundenen Strukturfaktoren simuliert und interpretiert. Es haben sich drei Strukturmodelle etabliert:

1. Flüssigkeitsmodell: In diesem Bild wird *a priori* von der Existenz von Tetraedern ausgegangen. Die Alkaliatome bewegen sich dabei frei zwischen den Clustern [49].
2. Erweitertes Tetraeder-Modell: Die positiv geladenen Alkaliatome sitzen gegenüber den Tetraederflächen der Zintl-Ionen und bilden ihrerseits ein größeres Tetraeder [50].
3. Netzwerkmodell: Dieses Modell wird in der Literatur als die wahrscheinlichste Beschreibung der Situation in flüssigen AM-PE-Legierungen bezeichnet [13]. Die Simulationen können die experimentellen Ergebnisse des Strukturfaktors und der elektronischen Transportgrößen am besten wiedergeben und sollen daher im folgenden genauer beschrieben werden.

An flüssigem CsPb fand man in [41] mit *ab initio* Molekular-Dynamik-Simulationen, daß die Pb-Atome nicht nur in isolierten Zintl-Ionen vorliegen, sondern eine Vielzahl von Verbindungen aufweisen. Die Atome sind, anders als im Zintl-Modell zu erwarten, zufällig verteilt. Seifert et al. [51] untersuchten die komplette Legierungsreihe von Na-Sn mit der gleichen Methode. Sie fanden dabei eine sehr gute Übereinstimmung mit den Experimenten. Aber es gab keine Hinweise auf die Existenz von Zintl-Ionen im äquiatomaren Konzentrationsbereich der Flüssigkeit. Diese werden beim Schmelzen zerstört und formen jetzt ein dynamisches Netzwerk. Bei der Berechnung von  $\rho$  wurde eine exzellente Übereinstimmung von Theorie und Experiment [14, 51] gefunden. Das halbleitende Verhalten, sowie das Maximum und die Schulter in Abhängigkeit von der Zusammensetzung einschließlich des Temperaturverhaltens von  $\rho$  wurden sehr gut wiedergegeben. Die von den Autoren vorgeschlagene Struktur ist in Abbildung 2.3 für Na<sub>50</sub>Sn<sub>50</sub> dargestellt. Bereits in früheren theoretischen Arbeiten wurden z.B. in Cs-Pb [41, 52], K-Si [53] und Li-Si [54] Anzeichen für ein dynamisches Netzwerk gefunden.

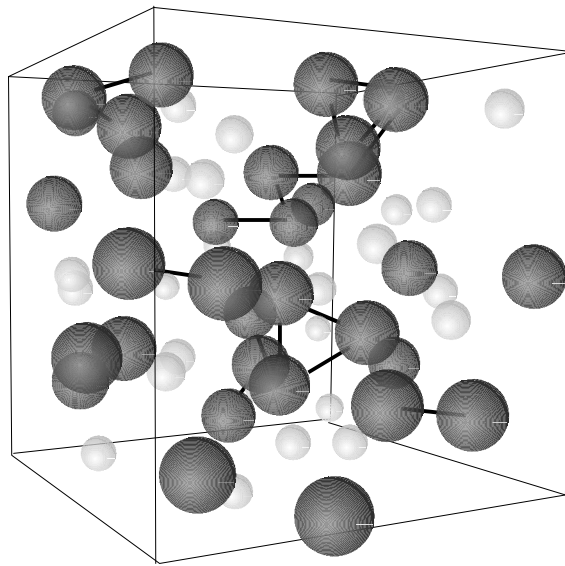


Abbildung 2.3: Schnappschuß von flüssigem  $\text{Na}_{50}\text{Sn}_{50}$  [51]. Die Sn-Atome sind durch große Kugeln dargestellt. Benachbarte Sn-Atome mit einem gewissen Abstand sind miteinander verbunden.

Die oben beschriebenen Interpretationen können einige wesentliche Punkte mit der Annahme von Komplexbildung in der Diskussion der AM-PE-Legierungen klären. Andererseits können in diesem Bild wichtige Aspekte, wie z.B. die Schulter in  $S(K)$  von fl-Na-Sn nicht erklärt werden. Der amorphe Zustand zeigt in der Regel eine gegenüber der Flüssigkeit schärfer ausgeprägte Struktur. Dadurch ist ein besseres Unterscheiden des Hauptpeaks und der knapp daneben liegenden Schulter zu erwarten, was dann eine aussagekräftigere Interpretation erlaubt.

## 2.3 Elektronische Stabilisierung ungeordneter Systeme

In diesem Abschnitt soll die gegenseitige Beeinflussung von Elektronensystem und atomarer Struktur besprochen werden. Im Abschnitt 2.3.1 werden die sehr intensiv untersuchten amorphen EM-PE-Legierungen beschrieben, anschließend werden in Abschnitt 2.3.2 die bereits bekannten flüssigen Na-Sn-Legierungen in diesem Bild neu ausgewertet und diskutiert.

### 2.3.1 Amorphe und flüssige Edelmetall-Polyvalentelement-Legierungen

Die im Hinblick auf eine elektronische Stabilisierung am intensivsten untersuchten Systeme sind EM-PE-Legierungen, wie z.B. Au-Sn, Cu-Sn, Au-Sb. Aus dieser Legierungsklasse stammen die kristallinen Hume-Rothery-Phasen [23]. Im Amorphen und Flüssigen können diese Legierungen als Modellsysteme für eine resonanzartige Wechselwirkung zwischen Elektronensystem und statischer atomarer Struktur angesehen werden [27]. Das Edelmetall wird dabei als einwertig angenommen, so daß in Bezug auf die Zahl der Valenzelektronen ähnliche Verhältnisse gelten, wie bei den Na-Sn-Legierungen, jedoch ohne die großen Unterschiede in den Elektronegativitäten. Durch Änderung der Zusammensetzung kann  $2k_F$  weit variiert werden. Messungen der atomaren Struktur, elektronischer Transportgrößen und der Elektronenstruktur in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung ermöglichen eine systematische Untersuchung der resonanzartigen Wechselwirkung [27].

#### Struktur im Impulsraum

In Abbildung 2.4 ist der mittels Elektronenbeugung in Transmission gemessene Strukturfaktor  $S(K)$  von a-Au-Sn für verschiedene Konzentrationen über dem Streuvektor  $K$  dargestellt [55].

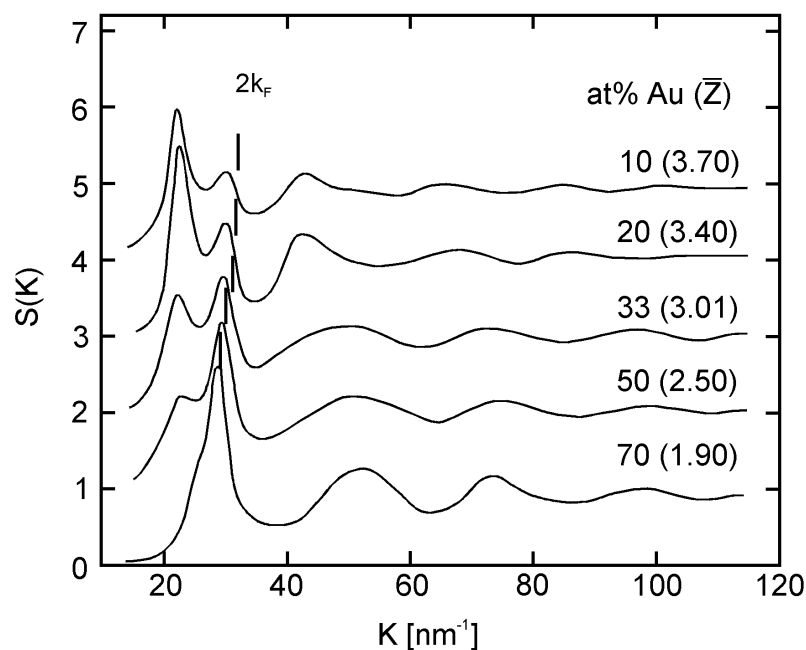


Abbildung 2.4:  $S(K)$  von a-Au-Sn [55]. Die Zahlen an den Kurven geben die Au-Konzentration in at.% an, die in Klammern die mittlere Zahl der Valenzelektronen  $\bar{Z}$ . Die senkrechten Striche an den Kurven zeigen  $2k_F$ .

Die Striche an den Kurven geben  $2k_F$  an, wie es sich aus dem Modell freier Elektronen (MFE) unter der Annahme konstanter Atomvolumina ergibt.  $S(K)$  weist bei kleinen Edelmetallgehalten eine Doppelpeakstruktur auf. Dabei liegt der zweite Peak in der Nähe von Impulsüberträgen  $K_{pe} \approx 2k_F$ . Er nimmt mit steigendem Edelmetallgehalt zu, der erste dagegen ab, bis dieser bei ca. 70 at.% Au fast vollständig verschwunden ist. In Abbildung 2.5 sind für amorphes [55] und flüssiges Au-Sn [56, 57] die Positionen des ersten Peaks bei  $K_p$  und des zweiten bei  $K_{pe}$ , sowie das berechnete  $2k_F$  über der Au-Konzentration dargestellt. Der zweite Peak bei  $K_{pe}$  verschiebt parallel zum berechneten  $2k_F$ , das läßt darauf schließen, daß er nach Peierls [22] bzw. Hume-Rothery [23] elektronisch induziert ist [24]. Der Index e in  $K_{pe}$  soll den elektronischen Einfluß dokumentieren. Bei  $\bar{Z} = 1.8e/a$  fällt er mit  $2k_F$  zusammen. Dies ist die Zusammensetzung mit maximaler resonanzartiger Wechselwirkung von Elektronensystem und atomarer Struktur. Die Folge davon sind starke Abweichungen elektronischer Transportgrößen vom MFE, wie Hall-Koeffizient und Thermokraft. Während auch für  $\bar{Z} > 1.8e/a$  die amorphe Phase elektronisch stabilisiert ist, lassen sich die Proben mit  $\bar{Z} < 1.8e/a$  nicht mehr homogen amorph herstellen [24].

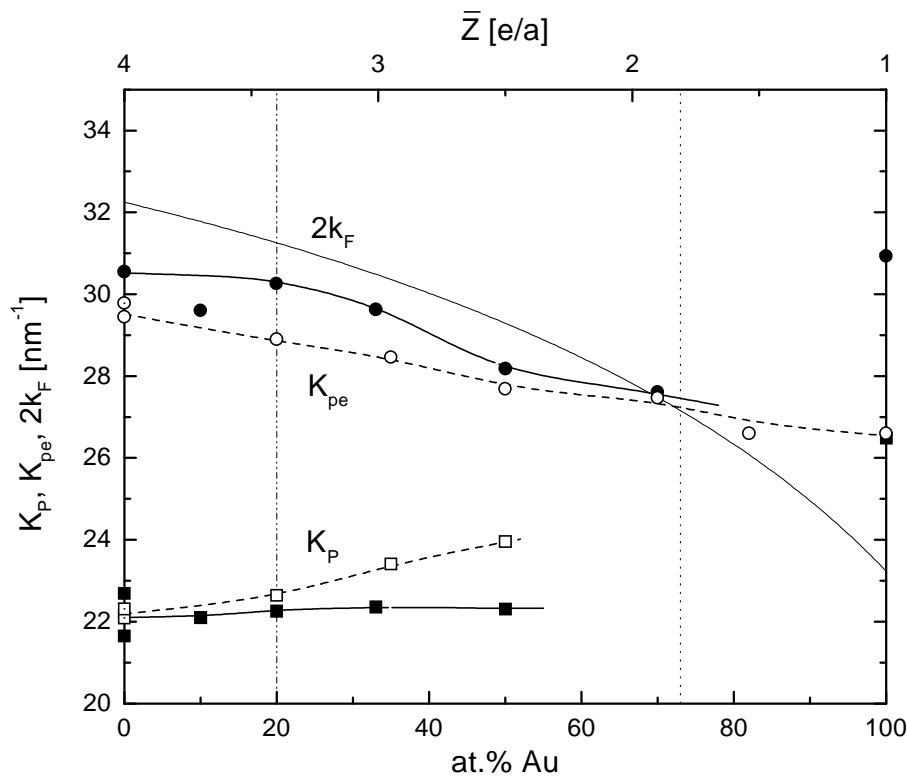


Abbildung 2.5: Positionen der ersten beiden Peaks in  $S(K)$  von a-Au-Sn aus Abbildung 2.4 nach [24]. Mit eingezeichnet sind Messungen an fl-Au-Sn [56, 57] (offene Symbole) und das berechnete  $2k_F$ . Sn und Au sind nach dem Aufdampfen kristallin. Die senkrechte Linie bei 20 at.% Au begrenzt den Bereich der amorphen Legierungen zum Sn hin. Die Linie bei ca. 73 at.% Au zeigt die Konzentration mit  $\bar{Z} = 1.8e/a$  und begrenzt den Bereich der amorphen Phase zum Au hin.

### Struktur im Ortsraum

Die Atome sowohl des Edelmetalls, als auch des Polyvalentelements geben ihre Valenzelektronen an das gemeinsame Elektronensystem ab und zurück bleiben positiv geladene Ionen, die über mittlere Abstände durch die Leitungselektronen wieder abgeschirmt werden. Um jedes geladene Ion ergeben sich Ladungsdichteoszillationen in Form von verschmierten konzentrischen Kugelschalen, die sich als sogenannte Friedelminima [58] im effektiven Paarpotential

$$\phi_{eff} \propto \frac{\cos(2k_F \cdot r + \Theta)}{r^3}$$

zeigen. Die Abstände dieser Minima werden durch die Friedelwellenlänge

$$\lambda_F = \frac{2\pi}{2k_F}$$

beschrieben und es kann eine Phasenverschiebung  $\Theta$  zum Cosinus auftreten. In flüssigen und amorphen Metallen wurde für kurze und mittlere Abstände zuerst experimentell [59] und dann auch theoretisch [60] eine Phasenverschiebung von  $\Theta = \pi/2$  gefunden. Damit wird das Paarpotential

$$\phi_{eff} \propto -\frac{\sin(2k_F \cdot r)}{r^3}.$$

Abbildung 2.6 zeigt schematisch ein solches effektives Paarpotential über dem Abstand  $r$  zum Aufatom bei  $r=0$ . Die benachbarten, positiv geladenen Ionen liegen dann in den Minima dieses Potentials, angedeutet durch die  $\oplus$ -Zeichen in Abbildung 2.6. Wenn in den Legierungen negativ geladene Ionen entstehen, so wären ihre Positionen in den Maxima des Paarpotentials zu erwarten. Die Abstände zwischen z.B. den Minima im Potential betragen  $\lambda_F$  und sind in Abbildung 2.6 als gepunktete senkrechte Linien eingezeichnet.

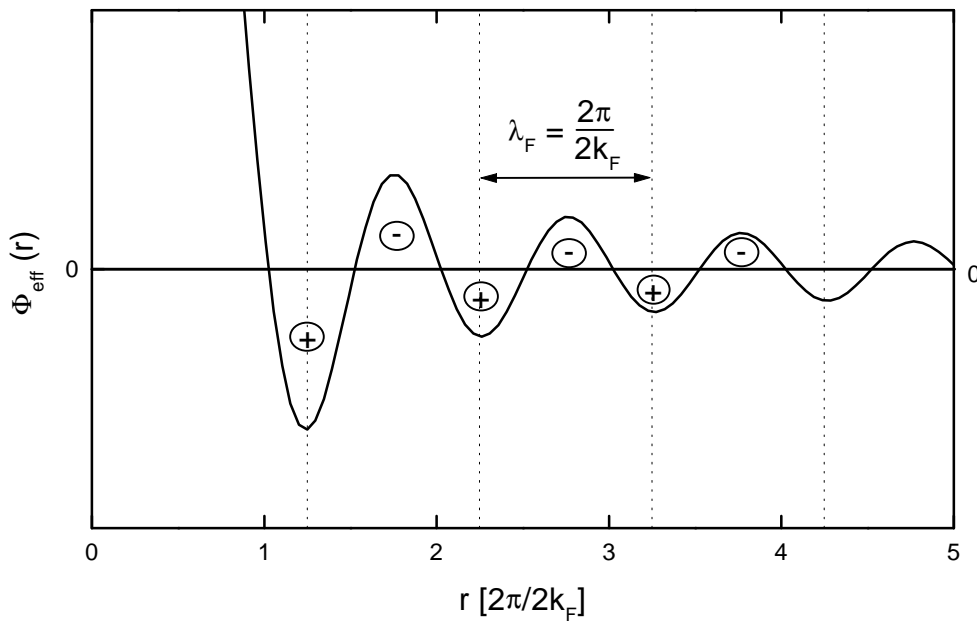


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung eines effektiven Paarpotentials  $\phi_{eff}$  zwischen zwei Ionen als Funktion des Abstands  $r$  [24].  $r$  ist normiert auf  $2\pi/2k_F$ .



Die Friedeloszillationen verursachen in der Paarverteilungsfunktion Nächstnachbarabstände bei

$$r_F^n = \left( n + \frac{1}{4} \right) \cdot \lambda_F,$$

mit  $n = 1, 2, 3, \dots$  [59].

Durch eine Fouriertransformation läßt sich aus den  $S(K)$  der Abbildung 2.4 die reduzierte Atomverteilungsfunktion  $G(r)$  berechnen. Abbildung 2.7 zeigt die Maxima aus  $G(r)$ , also die experimentell ermittelten Atomlagen ( $r_1, r_2, r_3$ ) für a-Au-Sn im Vergleich zu den berechneten Friedelminima  $r_F^n$ .

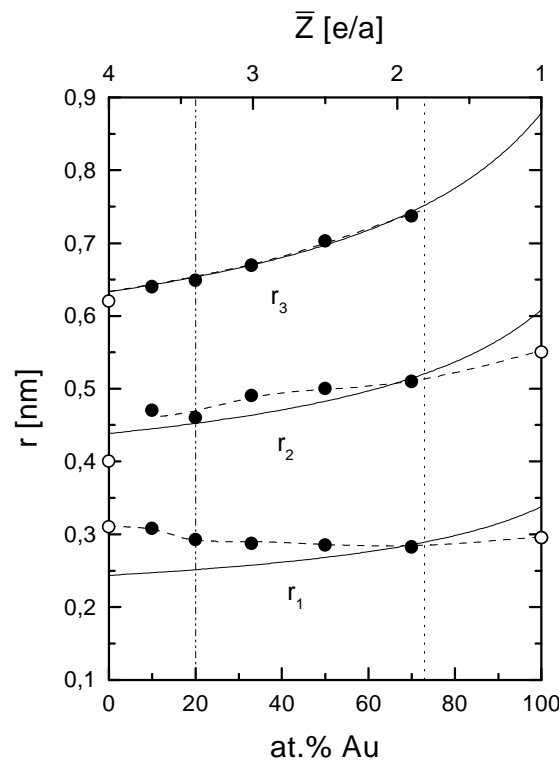


Abbildung 2.7: Die Lage der ersten drei Atomschalen um ein Aufatom, bestimmt aus  $G(r)$  (nach [24]). Die durchgezogenen Linien zeigen  $r_F^n$ .

Das erste Maximum bei  $r_1$  in Abbildung 2.7 repräsentiert den Nächstnachbarabstand. Dieser kann sich den elektronisch induzierten Atomlagen durch seine hauptsächlich durch die Atomvolumina vorgegebene Lage nicht so gut anpassen, wie die Atompositionen der übernächsten Abstände ( $r_2, r_3$ ). Auch hier ist wieder die Legierung mit  $\bar{Z} = 1.8e/a$  die Legierung, bei der die berechneten und gemessenen Atomlagen, sogar die des nächsten Nachbarn, exakt zusammenfallen. Die Stabilität der amorphen Phase ist in diesem Konzentrationsbereich am größten [24]. Damit ist die elektronische Stabilisierung bei der Legierung mit  $\bar{Z} = 1.8e/a$  am wirksamsten, die gegenseitige Resonanz am stärksten. Diese Valenz ist sowohl in amorphen als auch flüssigen Legierungen ausgezeichnet. Alle bisher untersuchten Legierungen vom Typ EM-PE zeigen ein analoges strukturelles Verhalten [27].

### 2.3.2 Flüssige Na-Sn-Legierungen

Aus den bekannten Daten der Neutronenbeugung an fl- $\text{Na}_x\text{Sn}_{100-x}$  (Abbildung 2.2) [18] wurden in der vorliegenden Arbeit die Peakpositionen von  $S(K)$  bestimmt und über der Na-Konzentration aufgetragen. Abbildung 2.8 zeigt die Positionen des Hauptpeaks bei  $K_{P1}$ , der Schulter bei  $K_{P2}$  und des Prepeaks bei  $K_{pp}$ . Die Positionen wurden durch Anpassen von Gaußfunktionen an die Meßdaten bestimmt. Im Gegensatz zu den EM-PE-Legierungen (Abbildungen 2.4 und 2.5) verschwindet der erste Peak nicht, sondern wird der dominante, während der zweite in diesen übergeht. Bei  $\bar{Z} = 1.8e/a$  fallen die beiden Peaks zusammen und es gilt  $K_{P1} = K_{P2} = K_{pe} = 2k_F$ .

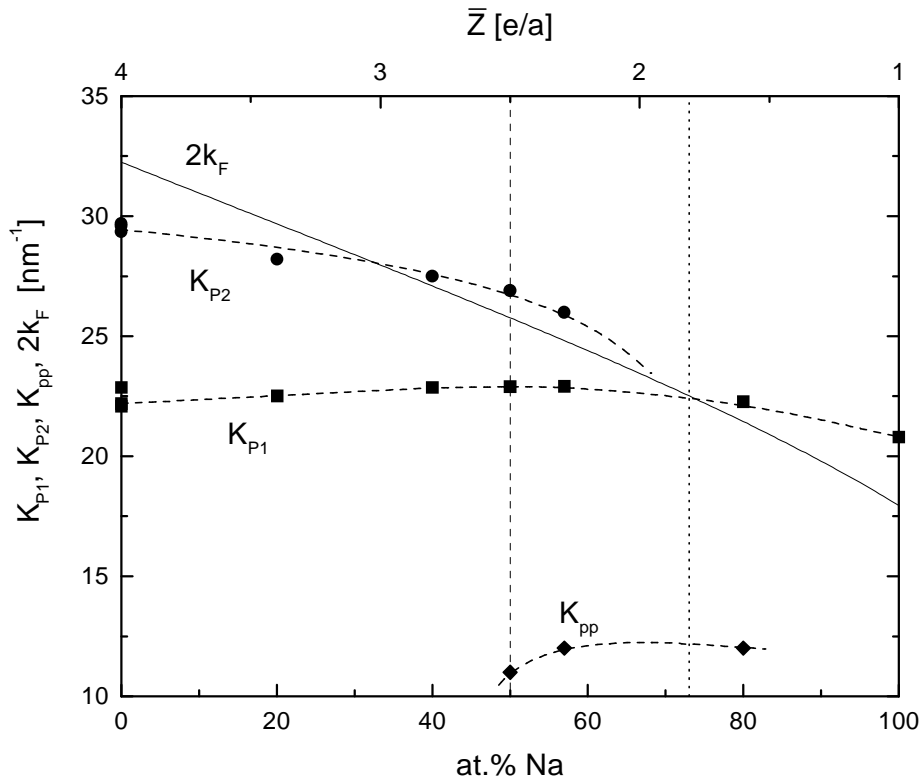


Abbildung 2.8: Peakpositionen von fl-Na-Sn aus Abbildung 2.2. Mit eingezeichnet ist  $2k_F$  (durchgezogene Linie). Die senkrechten Linien zeigen  $\text{Na}_{50}\text{Sn}_{50}$  und  $\text{Na}_{73}\text{Sn}_{27}$  ( $\bar{Z} = 1.8e/a$ ).

Während sowohl für amorphes als auch flüssiges Au-Sn aus Kapitel 2.3.1 und alle anderen bekannten Legierungen [27]  $K_{pe} \leq 2k_F$  war, ist dies bei fl-Na-Sn für  $30 \leq x \leq 70$  gerade umgekehrt, wobei der Peak bei  $K_{P2}$  als elektronisch induziert angenommen wurde. Dies kann durch eine zu kleine mittlere Atomzahldichte oder eine zu kleine effektive Valenz bei der Berechnung von  $2k_F$  verursacht werden.  $2k_F$  wurde hier in einer ersten Abschätzung unter der Annahme konstanter Atomvolumina über den gesamten Konzentrationsbereich berechnet. Weiter unten wird gezeigt werden, daß die Abgabe des äußeren Na-Elektrons den Radius des Na-Atoms ändert, die Annahme konstanter Atomvolumina also fallengelassen werden muß. Das ist nicht ungewöhnlich. In kristallinem Li-Ga [61] wurden in Abhängigkeit von der Zusammensetzung Volumenkontraktionen bis zu 29% gefunden. Volumenverkleinerungen treten in vielen verschiedenen Legierungssystemen des Zintl-Typs auf [48]. In den Kapiteln 5.1.1 und 5.1.5 wird dieser Aspekt nochmals aufgegriffen.

Der spezifische elektrische Widerstand  $\rho$  von fl-Na-Sn muß ebenfalls im Bild der elektronischen Stabilisierung betrachtet werden. Abbildung 2.9 zeigt nochmals die Messungen aus Abbildung 2.1, jetzt zur Verdeutlichung der Konzentrationsabhängigkeit für Temperaturen von etwa  $10^\circ\text{C}$  über der jeweiligen Liquidustemperatur [14]. Die Schulter bei  $x \approx 77$  befindet sich ganz in der Nähe von  $\bar{Z} = 1.8\text{e/a}$ . Durch die Resonanz des Elektronensystems mit der statischen Struktur ist gerade in diesem Bereich die Umklappstreuung besonders groß, es tritt ein Pseudogap bei  $E_F$  auf, und der Widerstand sollte erhöht sein. In einer theoretischen Arbeit zu fl-Li-Ga [40] wurde gezeigt, daß ein Peak in  $S(K)$  nahezu exakt mit  $2k_F$  zusammenfällt und dadurch ein tiefes Pseudogap in der elektronischen Zustandsdichte bei  $E_F$  auftritt.

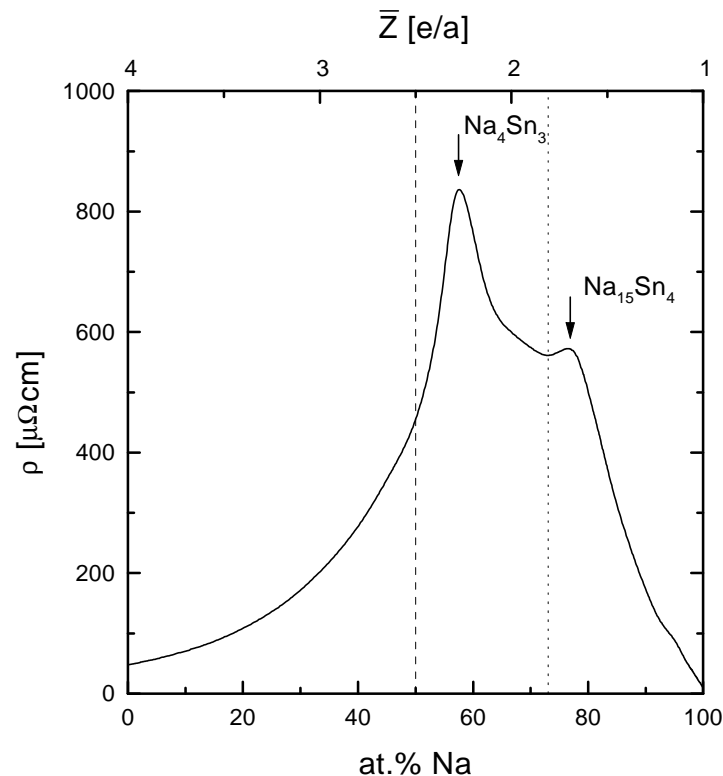


Abbildung 2.9:  $\rho$  von fl-Na-Sn aus Abbildung 2.1 für eine Temperatur von  $10^\circ\text{C}$  über der jeweiligen Liquidustemperatur [14].

Für das Maximum bei  $x \approx 57$  muß zunächst eine andere Erklärung gefunden werden. In der Literatur wird von der Existenz von Komplexen ausgegangen. Dies sollte zu einem sehr tiefen Pseudogap in der elektronischen Zustandsdichte bei  $E_F$  führen, womit der starke Widerstandsanstieg erklärt werden kann.

Die vorgestellte Auswertung der Strukturuntersuchungen von fl-Na-Sn gibt Anlaß zu der Vermutung, daß auch a-Na-Sn einen Peak in  $S(K)$  bei  $2k_F$  bilden sollte und damit elektronisch stabilisiert im Sinne von Peierls bzw. Hume-Rothery ist [24]. Dazu sind Untersuchungen sowohl struktureller als auch elektronischer Meßgrößen von amorphen AM-PE-Legierungen notwendig.

## 3. Experimentelles

In diesem Kapitel sollen die Probenpräparation und die zur Messung des Na-Sn-Systems notwendigen Anlagen kurz beschrieben und erläutert werden. Dabei wird auf die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Neuerungen in der Präparations- und Meßtechnik besonders eingegangen.

### 3.1. Probenpräparation

Alkalimetalle zeigen eine sehr große Reaktivität mit Sauerstoff und Wasser. Daher ist eine spezielle Probenpräparation für diese Legierungen notwendig. Die Herstellung der zu untersuchenden amorphen Schichten erfolgte in einer in [29] vorgestellten und im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelten Präparationsstrecke unter völliger Schutzgasatmosphäre. Dazu stand ein Handschuhkasten<sup>1</sup> mit einer Argon-Reinstgasatmosphäre<sup>2</sup> zur Verfügung. In diesem wurden die einzelnen Ausgangsmaterialien<sup>3</sup> Na und Sn im gewünschten Konzentrationsverhältnis abgewogen<sup>4</sup>. Die Gesamtmasse der beiden Legierungspartner lag dabei zwischen 300 und 400mg. Das anschließende Zwangslegieren der beiden Materialien erfolgte in einem an den Handschuhkasten angeflanschten Lichtbogenofen. Durch die stark unterschiedlichen Schmelzpunkte der Legierungspartner (Na: 97.8°C, Sn: 231.9°C) war ein gleichzeitiges Aufschmelzen der granularen Materialien nicht zu erreichen. Weiterhin kam es vor, daß das Na beim Schmelzen durch die bei der Herstellung des Ausgangsmaterials eingeschlossenen Verunreinigungen zerplatzte. Aus diesen Gründen wurde das Sn zuvor zu einem Plättchen von ca. 3cm Durchmesser gewalzt, in welches das Natrium eingewickelt wurde. Beim Aufschmelzen des Sn wird dann auch das darin befindliche Na aufgeschmolzen und kann homogen mit dem Sn zwangslegieren. Einem Zerplatzen des Na war damit ebenfalls vorgebeugt. Der Schmelzling wurde danach noch 2-3 mal umgewendet und jeweils wieder aufgeschmolzen, um eine größtmögliche Homogenität zu erreichen. Der Masseverlust betrug zwischen 2 und 4% der Na-Einwaage. Gesonderte Experimente mit den reinen Ausgangsmaterialien und die Abhängigkeit des totalen Masseverlusts von der Na-Einwaage zeigten, daß ausschließlich Na verloren ging [29]. Um diesen Verlust auszugleichen, wurde beim Abwiegen des reinen Na ein solcher Verlust mit einbezogen. Bei der Nachkontrolle des Masseverlustes wurde dieser bei der Bestimmung der Zusammensetzung ausschließlich dem Na-Anteil zugerechnet und die Konzentration der Legierung dadurch bestimmt.

Der Schmelzling wurde innerhalb des Handschuhkastens in einem Mörser zu einem grobkörnigen Pulver zermörsert. Dabei konnten die einzelnen Bruchstücke betrachtet und mögliche Inhomogenitäten des Schmelzlings erkannt werden. Das Pulver wurde dann in einen in dieser Arbeit entworfenen und konstruierten verschleißbaren Drehrohrofen (Abschnitt 3.2)

---

<sup>1</sup> Lab Master 150, Braun Laborgeräte

<sup>2</sup> O<sub>2</sub>-Gehalt < 1ppm, H<sub>2</sub>O-Gehalt < 1ppm

<sup>3</sup> Sodium ingot, 99.95%, Aldrich Chemical Co., USA; Tin granules, m6n, Heraeus Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH

<sup>4</sup> Präzisions-Laborwaage RC210D, Sartorius AG

eingefüllt; dieser wurde unter Schutzgasatmosphäre verschlossen. So konnte das Material vom Handschuhkasten zum UHV-Kryostaten gebracht und angeflanscht werden, ohne mit Luftatmosphäre in Berührung zu kommen. Der Drehrohrofen war während des Abpumpens und Ausheizens des Kryostaten geschlossen und wurde erst bei UHV-Bedingungen geöffnet. Beim Ausheizen des Systems mußte der niedrige Schmelzpunkt des Alkalimetalls als maximal zulässige Temperatur im Drehrohr berücksichtigt werden. Das Drehrohr wurde mit dem darin befindlichen Material während des Ausheizens mittels Kühlwasser gekühlt. Bei der Konstruktion des Drehrohrofens wurde darauf geachtet, daß nur einige wenige Teile gekühlt und damit nicht mit ausgeheizt werden.

### 3.2 Verschließbarer Drehrohrofen

Abbildung 3.1 zeigt den in dieser Arbeit entwickelten Drehrohrofen. Das mit einem Innengewinde versehene Drehrohr ist durch einen Deckel mit Aluminiumdichtung nahezu luftdicht zu verschließen. Der Deckel wird in der Reinstgasatmosphäre des Handschuhkastens verschlossen und dann erst wieder im Kryostaten unter UHV-Bedingungen von außen geöffnet.

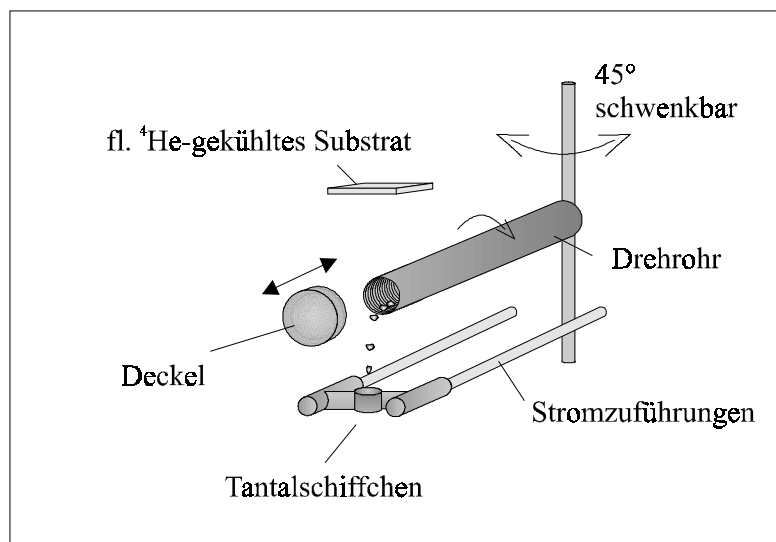


Abbildung 3.1: Verschließ- und schwenkbarer Drehrohrofen für UHV-Anwendungen.

Das im Drehrohr befindliche Material wird durch Drehen des Drehrohres nach vorne transportiert und fällt dann nach und nach in ein durch Stromzufuhr zum Glühen gebrachtes Tantal-Schiffchen. Ein Verdampfer-Schiffchen wurde im Gegensatz zu einem Bändchen gewählt, damit das Material nicht wegspritzt werden konnte. Die Legierung verdampft dort flashartig und schlägt sich auf dem mit flüssigem Helium gekühlten Substrat als dünne Schicht nieder. Die Probe kann dabei durch eine Maske strukturiert werden. Jedes verdampfte Körnchen ergibt ca. eine Atomlage auf dem Substrat. Man erhält so eine homogen amorphe Schicht. Nach dem Aufdampfvorgang muß der Ofen aus seiner Lage geschwenkt werden, um den Weg für den Elektronenstrahl zur Beugung frei zu geben.

### 3.3 Aufbau des Kryostaten

Die Proben wurden in einem speziell für *in-situ* präparierte Schichten gebauten UHV-Badkryostaten zur gleichzeitigen Messung der atomaren Struktur und des elektrischen Widerstands untersucht. Eine detaillierte Beschreibung der Anlage findet man in [62, 63]. In Abbildung 3.2 ist die Anlage schematisch dargestellt.

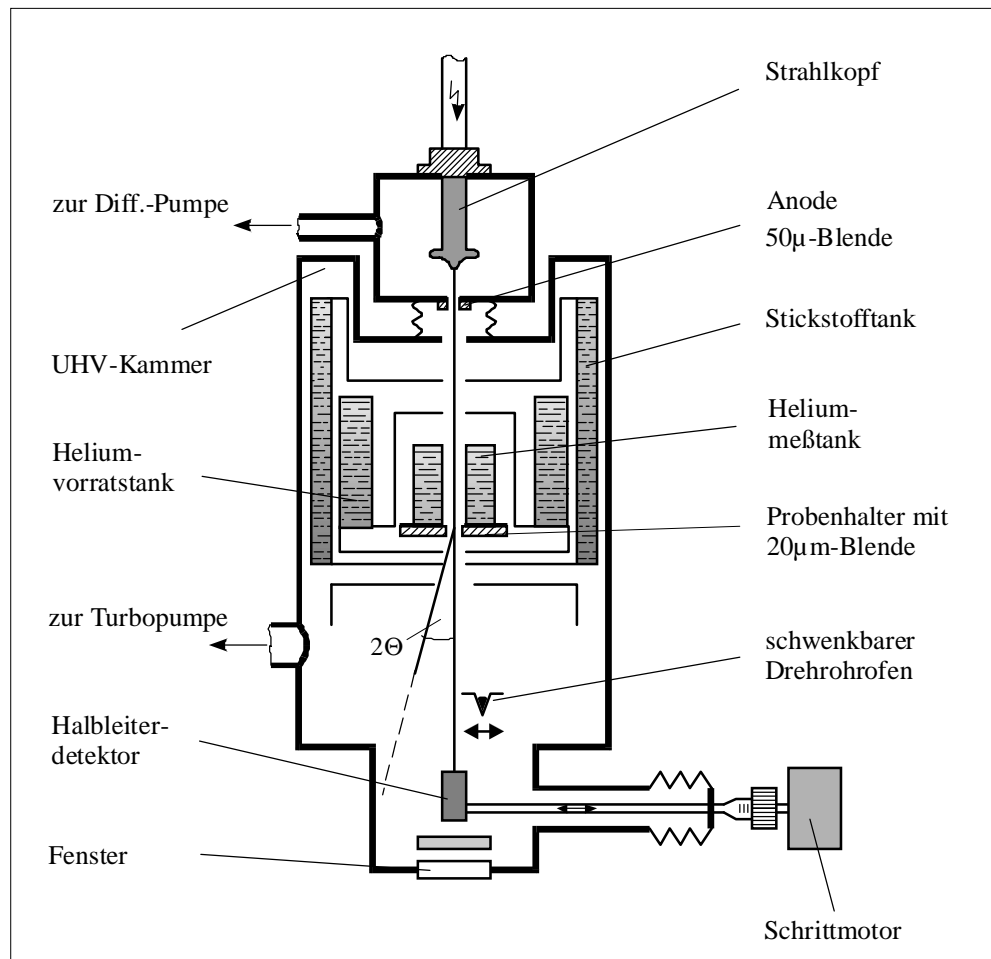


Abbildung 3.2: UHV-Apparatur zur *in-situ* Elektronenbeugung in Transmission.

Die Anlage besteht aus zwei getrennten Vakuumbereichen. Der obere Teil enthält den Strahlkopf zur Erzeugung des 68keV Elektronenstrahls. Dieser Teil ist nicht ausheizbar und muß vom restlichen UHV-System getrennt werden. Diese Hochvakuumkammer erreicht ein Vakuum von  $p \approx 10^{-6}$  mbar. In der Bodenmitte des Behälters ist eine 50µm Pt-Ir-Blende zur Fokussierung des Elektronenstrahls (Anode) eingepreßt. Diese Öffnung ist die einzige Verbindung zwischen dem HV-Teil und der UHV-Kammer. Die Blende bildet ein zu vernachlässigendes Leck für den UHV-Teil [64]. Das gesamte obere Strahlsystem kann gegenüber dem UHV-Teil justiert werden.

Am Heliummeßtank ist eine Heizplatte mit einer Leistung von  $P < 100$ W angebracht, auf welcher ein abnehmbarer Probenhalter befestigt wird. Mit der Heizplatte kann der Probenhalter auf  $T = 650$ K aufgeheizt werden. Der Probenhalter muß für Tieftemperaturmessungen gut an den Meßtank angekoppelt sein. Durch die massive Konstruktion des

Probenhalters für hohe Temperaturen konnte durch Abpumpen des Meßtanks eine minimale Temperatur von  $T_{min} \approx 2\text{K}$  erreicht werden.

Im unteren Teil der UHV-Kammer befindet sich der in Kapitel 3.2 beschriebene Drehrohr-ofen. Das Ultrahochvakuum wird mit einer direkt angeflanschten Turbomolekularpumpe<sup>5</sup> erzeugt. Als Vorpumpe dient eine Öldiffusionspumpe mit Kühlfalle, die sich besonders gut zum Pumpen von  $\text{H}_2$  eignet, das beim Ausheizen der Apparatur entsteht.

Unter der Grundplatte des Kryostaten befindet sich der eindimensionale Elektronenzähler, welcher von außen über eine Mikrometerschraube und einen Schrittmotor bewegt werden kann. Dieser n-Si-Halbleiterdetektor ist nicht ausheizbar und muß während des Ausheizens gekühlt werden.

### 3.4 Probenhalter

Auf dem am Meßtank angekoppelten Probenhalter (Abbildung 3.3) befinden sich ein Thermometer, zwei Substrate zur Widerstandsmessung, ein Substrat für die Elektronenbeugung und ein Schwingquarz zur Schichtdickenmessung. Die gesamte Probenhalterplatte kann für die Präparation abgeschraubt werden.

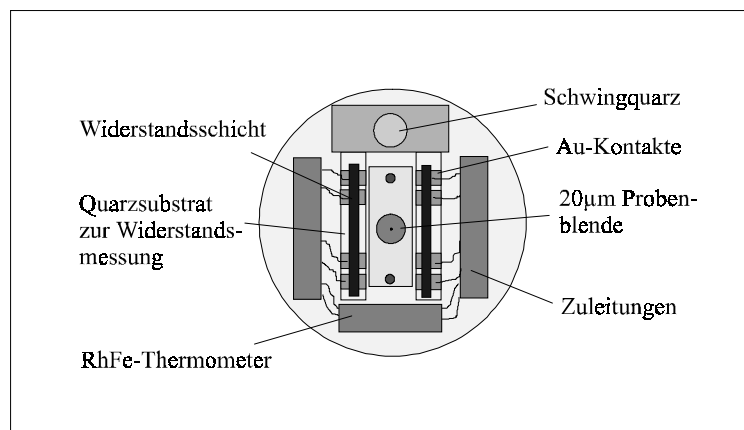


Abbildung 3.3: Skizze des verwendeten Probenhalters.

Zur Temperaturmessung wird ein  $\text{Rh}_{99,5}\text{Fe}_{0,5}$ -Widerstandsthermometer verwendet [65]. Der Thermometerwiderstand wird mittels der Vierpunktmeßmethode mit einem Gleichstrom von  $I = 100\mu\text{A}$  bei tiefen und  $I = 1\text{mA}$  bei hohen Temperaturen bestimmt. Die Eichung des Thermometers wurde bereits in [62] an dieser Anlage durchgeführt und im Rahmen der vorliegenden Arbeit im Tieftemperaturbereich überprüft. Die Abweichungen von der Eichung betrugen weniger als 1%, worauf die schon in früheren Arbeiten [62, 63] verwendeten Tschebyscheff-Polynome [66] für die verschiedenen Temperaturbereiche verwendet wurden.

In der Mitte des Probenhalters befindet sich in der Elektronenstrahlachse ein Cu-Block mit einer  $20\mu\text{m}$  Pt-Ir-Blende (Probenblende). Über die Lochblende wird bei der Präparation eine ca. 10-15nm dicke C-Sputterschicht gelegt, die als Substrat für die zu untersuchende *in-situ*-Aufdampfschicht zur Elektronenbeugung in Transmission dient.

<sup>5</sup> Turbovac 360, Leybold AG

Neben der Blendenhalterung befinden sich zwei Quarz-Substrate zur Messung des elektrischen Widerstands, die parallel zur Lochblende bedampft werden. Diese werden extern mit Gold-Kontaktflächen bedampft und mittels Leitsilber mit Pt-Drähten ( $d = 50\mu\text{m}$ ) kontaktiert. Die Widerstände werden durch eine konventionelle Vierpunktmeßanordnung bestimmt. Die Meßströme betragen  $1\mu\text{A} \leq I \leq 100\mu\text{A}$ , je nach Temperatur- und Widerstandsbereich. Die Schichten haben eine Länge von  $l = (9.0 \pm 0.1)\text{mm}$  und eine Breite von  $b = (3.0 \pm 0.1)\text{mm}$ . Die Schwierigkeit in der Messung von  $\rho$  liegt in der Bestimmung der Schichtdicke, da eine *ex-situ*-Dickenbestimmung durch das sehr reaktive Na nicht möglich ist. Um möglichst genaue *in-situ*-Schichtdickenmessungen zu ermöglichen, befindet sich direkt neben den Quarz-Substraten eine in dieser Arbeit eingebaute Schwingquarzhalterung auf der Probenplatte. Der Schwingquarz ist während des Aufdampfvorgangs ebenfalls auf der Temperatur des flüssigen Heliums und wird zusammen mit den anderen Substraten bedampft. Durch eine Eichung mit reinem Sn kann der Frequenzänderung  $\Delta v_{\text{Schicht}}$  vor und nach Bedampfen eine Schichtdicke  $d_{\text{Schicht}}$  zugeordnet werden:

$$d_{\text{Schicht}} = \frac{\Delta v_{\text{Schicht}}}{\rho_{\text{Schicht}}} \cdot \rho_{\text{Eich}} \frac{d_{\text{Eich}}}{\Delta v_{\text{Eich}}}.$$

$\rho_{\text{Schicht}}$  und  $\rho_{\text{Eich}}$  sind dabei die Dichten des Schicht- bzw. Eichmaterials.

### 3.5 Ultrahochvakuum

Der Druck in der Anlage wird hauptsächlich durch die nicht ausheizbaren Teile der Anlage bestimmt (Detektor, Drehrohr). Zur Druckbestimmung wurde eine Ionisationsmeßröhre<sup>6</sup> verwendet. Sie war im warmen Teil des Kryostaten angebracht, ohne kalte Flächen zu sehen.

Durch die Verwendung von Alkalimetallen durfte die Ausheiztemperatur nicht zu hoch gewählt werden, da die Kühlung des Materials im Drehrohrföfen immer gewährleistet sein mußte. Dazu wurde in dieser Arbeit eine Ausheizroutine entwickelt, welche die Temperaturen des Kryostaten  $T_{\text{Kryo}}$  (außen angebrachtes Pt-Thermometer) und des Probenhalters  $T_{\text{Probe}}$  während des Ausheizens regelt. Die besten Ergebnisse wurden mit  $T_{\text{Kryo}} = 450\text{K}$  und  $T_{\text{Probe}} = 550\text{K}$  erreicht. Der Ausheizprozeß wurde über die gesamte Dauer von ca. 12 Stunden mit einem PC gesteuert. Mit diesen Parametern wurde nach dem Ausheizen ein Druck von  $p \approx 10^{-8}\text{mbar}$  bei Raumtemperatur gemessen. Nach Einfüllen von flüssigem Stickstoff und Helium war der Druck  $p_{\text{min}} \leq 10^{-9}\text{mbar}$ . Dies stellte den typischen Hintergrunddruck im warmen Bereich des Kryostaten während des Aufdampfens dar. Ein ebenfalls im warmen Teil angeschlossenes Massenspektrometer<sup>7</sup> zeigte bei diesen Drücken keinerlei Spektren mehr. Der Druck im kalten Bereich war noch um einige Größenordnungen kleiner. Eine grobe Abschätzung hierfür lieferte die Messung von reinem Na aufgedampft bei  $T = 4.2\text{K}$ : die Probe verdampfte bei einer Temperatur, die nach der Dampfdruckkurve von Na einem Druck von weniger als  $10^{-12}\text{mbar}$  zukommt. Beim Aufdampfen der Schichten stieg der Druck durch das Verdampfen des Materials kurzzeitig auf  $p \approx 8 \cdot 10^{-9}\text{mbar}$  an. Nach dem Aufdampfen fiel er sofort wieder auf seinen vorherigen Wert ab.

<sup>6</sup> Ionisationsröhre IE 511, Leybold AG

<sup>7</sup> Quadrex PPC, Inficon



### 3.6 Elektronenbeugung

Der 68keV Elektronenstrahl wird mit einer Siemens EO ÜM 1102f-Kathode erzeugt. Die Hochspannung, Wehneltspannung und Heizspannung liefert ein in dieser Arbeit entwickeltes und von der Firma F.u.G. Elektronik GmbH, Rosenheim als Sonderanfertigung gebautes stabilisiertes Hochspannungsgerät HCV 48M-80000. Nach den Herstellerangaben haben die für die Elektronenstrahlstabilität wesentlichen Komponenten Heiz- und Wehneltzylinderstrom eine Stabilität von  $<\pm 1\%$  vom Endwert. Die Strahldivergenz ist durch die  $50\mu\text{m}$  Anodenblende und die  $20\mu\text{m}$  Probenblende im Abstand  $d = 25\text{cm}$  auf  $0.01^\circ$  festgelegt. Abbildung 3.4 zeigt eine Prinzipskizze der Beugungsanordnung.

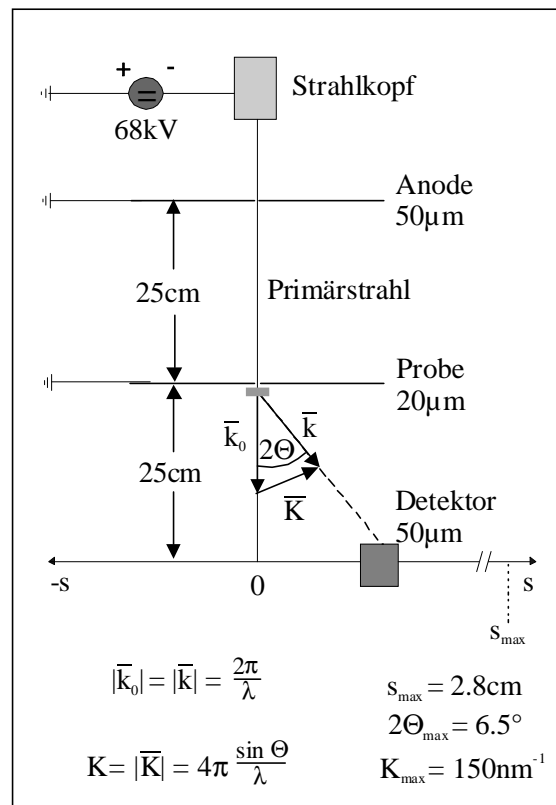


Abbildung 3.4: Prinzipskizze der Elektronenbeugungsanordnung in Transmission.

Der Impuls der elastisch gebeugten Elektronen ist dem Betrag nach gleich dem des einfallenden Primärstrahls. Aus dem Winkel  $2\theta$  zwischen den einfallenden und den gestreuten Elektronen erhält man mit Kenntnis ihrer Wellenlänge  $\lambda$  den zu messenden Impulsübertrag  $K = |\vec{k} - \vec{k}_0|$ .

Der n-Si-Halbleiterdetektor mit einer  $50\mu\text{m}$  Aperturblende bewegt sich linear im Abstand von ca.  $25\text{cm}$  von der Probe über einen durch die Position des Detektors in maximaler Entfernung zum Primärstrahl begrenzten Auslenkwinkel von  $2\theta_{\text{Max}} = \pm 6.5^\circ$ . Es ergibt sich dadurch ein maximaler Impulsübertrag von  $K_{\text{Max}} = \pm 150\text{nm}^{-1}$ . Der Detektor kann von außen vertikal und horizontal über Mikrometerschrauben auf den Durchmesser der Debye-Scherrer-Ringe justiert werden. Die Bewegung des Detektors durch die Beugungsringe erfolgt mittels

einer außerhalb des Kryostaten angebrachten Mikrometerschraube, die von einem Schrittmotor angetrieben wird [67].

Die Apparatur wurde bereits in [62] mit mehreren Eichsubstanzen geeicht. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Eichmessungen mit kristallinem Silber zu verschiedenen Zeiten durchgeführt. Die Messungen dieser Arbeit im Vergleich zu [62] sind in Abbildung 3.5 dargestellt. Die Proportionalitätskonstante  $A = \Delta S / \Delta K$  zwischen Motorschritten  $S$  und Impulsübertrag  $K$  wurde bei verschiedenen Meßtemperaturen aufgenommen. Die Abweichungen von den in [62] durchgeführten Eichungen betrugen weniger als 0.2% und waren damit so gering, daß die frühere Eichung übernommen werden konnte. Die Temperaturabhängigkeit wurde linear genähert und ist in Abbildung 3.5 eingezeichnet:

$$A(T) = (74.72 - 1.12 \cdot 10^{-3} \cdot T) \text{ nm} \cdot \text{Schritte}$$

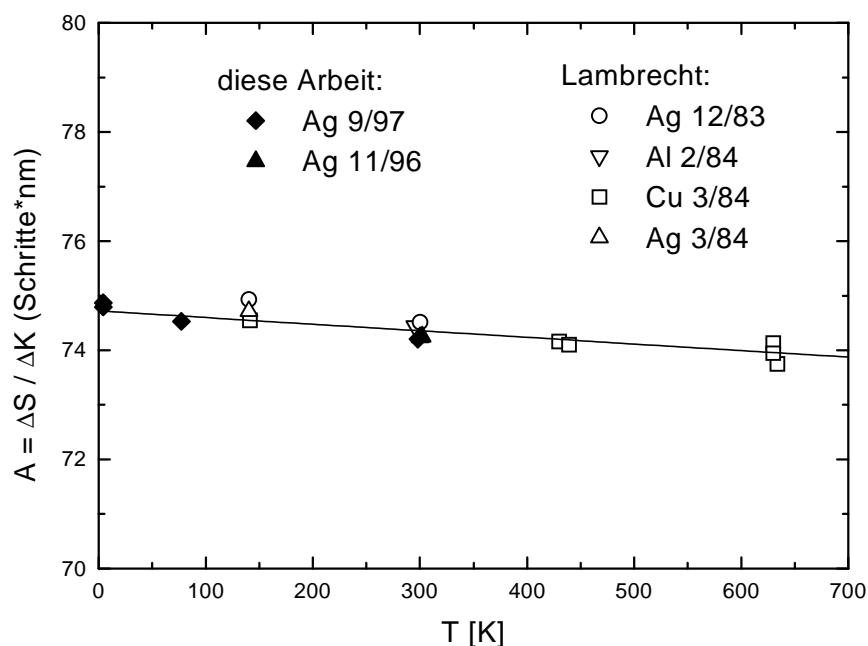


Abbildung 3.5: Eichungen der Impulsüberträge im UHV-Kryostaten als Funktion der Meßtemperatur für verschiedene Zeitpunkte und Eichsubstanzen.

Das Meßsignal des Halbleiterdetektors wird in zwei Stufen verstärkt und einem Fenster-Energiediskriminator<sup>8</sup> zugeführt, um die Impulse vom Rauschen zu trennen. Eine Zähler/Uhr-Einheit<sup>8</sup> wird durch einen PC ausgelesen und gesteuert. Sie registriert je nach Signalintensität entweder die Zählrate bei vorgegebener Meßzeit oder die Zeit für eine vorgegebene Zahl von Pulsen.

<sup>8</sup> Siemens AG

## 4. Auswertung

In diesem Kapitel werden die zur Auswertung der gemessenen Intensitäten notwendigen Beziehungen aus der kinematischen Streutheorie beschrieben (Abschnitt 4.1) und dann in Abschnitt 4.2 das benutzte Auswerteverfahren für die Elektronenbeugung in Transmission vorgestellt.

### 4.1 Kinematische Streutheorie

Eine einfallende Welle mit dem Wellenzahlvektor  $\vec{k}_0$  trifft auf eine Probe und wird elastisch gestreut (Abbildung 4.1). Die ausfallende Welle wird in Abhängigkeit vom Streuwinkel  $\theta$  registriert. Sie hat den Wellenzahlvektor  $\vec{k}$ , dessen Betrag  $|\vec{k}| = |\vec{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda}$  ist.  $\lambda$  bezeichnet die Wellenlänge der einfallenden Teilchen.

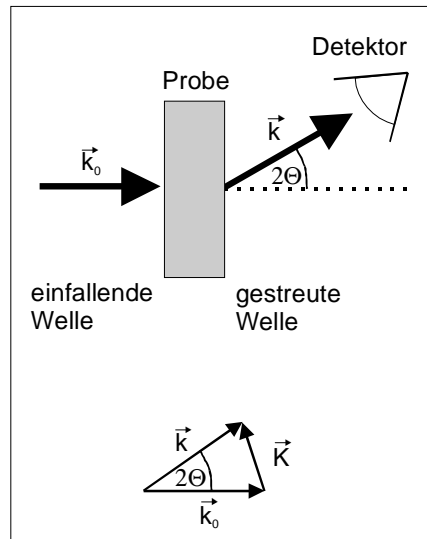


Abbildung 4.1: Prinzipskizze zur elastischen Streuung in Transmission (oben). Berechnung des Streuvektors  $K$  aus den Wellenvektoren  $k$  und  $k_0$  (unten).

Der Streuvektor  $K$  ergibt sich nach Abbildung 4.1 zu:

$$K = |\vec{K}| = |\vec{k} - \vec{k}_0| = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda}.$$

Die kohärent gestreute Amplitude  $A$  einer aus  $N$  Atomen bestehenden Streusubstanz ist:

$$A(\vec{K}) = \sum_{n=1}^N f_n(\vec{K}) \cdot e^{i(\vec{K} \cdot \vec{r}_n)}$$

mit den Atompositionen  $r_n$  und dem Atomformfaktor  $f_n(\vec{K}) = \frac{\text{Streuampl. Atom}}{\text{Streuampl. freies Elektron}}$ .

Meßbar ist jedoch nicht die Amplitude, sondern nur die Streuintensität:

$$\mathfrak{S}_{koh}(\vec{K}) = |A(\vec{K})|^2 = \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N f_n(\vec{K}) \cdot f_m(\vec{K}) \cdot e^{i\vec{K}(\vec{r}_n - \vec{r}_m)}$$

Für isotrope Streusubstanzen, wie amorphe und flüssige Systeme, ergibt sich daraus nach einer räumlichen Mittelung [68] die Debye-Streugleichung:

$$\mathfrak{S}_{koh}(K) = \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N f_n(K) \cdot f_m(K) \cdot \frac{\sin(K \cdot r_{nm})}{K \cdot r_{nm}}$$

In dieser Gleichung ist  $\mathfrak{S}_{koh}(K)$  nur noch von den Beträgen des Streuvektors  $K$  und vom Abstand der Atome  $r_{nm} = |\vec{r}_n - \vec{r}_m|$  abhängig.

Für binäre Systeme erhält man die Interferenzfunktion aus  $\mathfrak{S}_{koh}(K)$  [69] durch:

$$I(K) = \frac{\beta \cdot \mathfrak{S}_{koh}(K) - \langle f^2(K) \rangle}{\langle f(K) \rangle^2},$$

mit der Normierungskonstanten:

$$\beta \cdot \int_0^{K_{\max}} \mathfrak{S}_{koh}(K) \cdot K^2 \cdot dK = \int_0^{K_{\max}} \langle f^2(K) \rangle \cdot K^2 \cdot dK - 2\pi^2 n_0 \langle f(0) \rangle^2$$

Dabei ist :  $\langle f^2(K) \rangle = c_A f_A^2 + c_B f_B^2$  und  $\langle f(K) \rangle^2 = (c_A f_A + c_B f_B)^2$ .  $c_A$ ,  $c_B$  und  $f_A$ ,  $f_B$  sind die Konzentrationen bzw. die Atomformfaktoren der Komponenten A und B.  $n_0$  ist die mittlere Atomzahldichte. Der Term  $2\pi^2 n_0 \langle f(0) \rangle^2$  dient dabei als Korrektur für die in  $\mathfrak{S}_{koh}(K \approx 0)$  bei der Elektronenbeugung in Transmission nicht beobachtbare Kleinwinkelstreuung [70, 71]. Der Strukturfaktor ist definiert als  $S(K) = I(K) + 1$ .

Durch eine Fouriertransformation von  $I(K)$  erhält man die reduzierte Atomverteilung:

$$G(r) = 4\pi r(\rho(r) - n_0) = \frac{2}{\pi} \cdot \int_0^{K_{\max}} I(K) \cdot K \cdot \sin(Kr) \cdot dK.$$

$G(r)$  entspricht einer mit  $r$  gewichteten Dichteschwankung um ein Aufatom bei  $r = 0$ . Für Abstände  $0 < r < r_1$ , mit dem Nächstnachbarabstand  $r_1$ , gilt für die radiale Dichtefunktion  $\rho(r) = 0$ , und  $G(r)$  liefert in diesem Bereich  $n_0$ .

Eine wichtige Funktion in der Strukturanalyse ist die radiale Verteilungsfunktion (RDF):

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 n_0 + \frac{2r}{\pi} \cdot \int_0^{K_{\max}} I(K) \cdot K \cdot \sin(Kr) \cdot dK.$$

Sie gibt an, wie viele Atome in einer Kugelschale  $r + dr$  um ein beliebiges Aufatom liegen. Die Fläche unter dem ersten Maximum der RDF ergibt die Zahl nächster Nachbaratome (Koordinationszahl) [69].

## 4.2 Auswerteverfahren

Die Auswertung der Elektronenbeugungsmessungen wurde in einem Programmsystem auf einer HP-Workstation durchgeführt. Die verwendeten Auswerteprogramme sind in [72, 73] entwickelt und ausführlich beschrieben, in [74, 75] wurden sie erweitert. Die vorhandene Programmstruktur wurde für die vorliegende Arbeit im wesentlichen beibehalten und nur zur Benutzung auf der vorhandenen Workstation angepaßt.

Zur Auswertung wird aus den Meßdaten ( $-150 < K < 150 \text{ nm}^{-1}$ ) der Bereich des sehr starken Primärstrahls ( $-5 < K < 5 \text{ nm}^{-1}$ ) ausgeblendet, wobei die Information dieser kleinen Streuwinkel verloren geht. Die beiden symmetrischen Hälften werden gemittelt, dabei erhält man die Schrittmotorposition für  $K = 0$ ; außerdem kann die Konstanz der Versuchsparameter durch die Symmetrie der beiden Seiten überprüft werden. Die Schrittmotoreinheiten werden mit der in Kapitel 3.6 gezeigten Eichkonstanten  $A$  auf Impulsüberträge umgerechnet. Anschließend werden die Daten mit einem kubischen Spline-Fit geglättet, um statistische Schwankungen zu eliminieren. Das Ergebnis zeigt Abbildung 4.2.

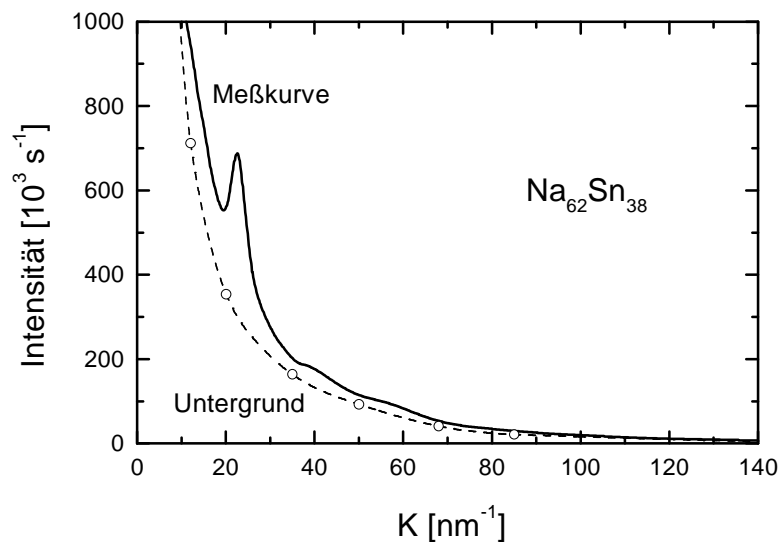


Abbildung 4.2: Geglättete Meßkurve  $\mathfrak{I}_{\text{exp}}(K)$  (—) und Untergrund  $\mathfrak{I}_b(K)$  (----) einer a-Na-Sn-Schicht. Die offenen Kreise (o) geben die Untergrundstützstellen an.

Im nächsten Programmschritt wird die kohärent gestreute Intensität  $\mathfrak{I}_{\text{koh}}(K)$  berechnet. Dazu muß von der geglätteten Meßkurve der inkohärente Untergrund  $\mathfrak{I}_b(K)$  abgezogen werden. Dieser setzt sich zusammen aus inelastischer Streuung, Mehrfachstreuung und Streuung am Substrat (Kohlehaut).  $\mathfrak{I}_b(K)$  läßt sich nicht analytisch darstellen, was das Hauptproblem bei der Auswertung darstellt. In [73] wurde ein Verfahren angewandt, das den amorphen Untergrund mathematisch approximiert. Dabei gibt man mit Hilfe von Stützstellen eine Untergrund-Startfunktion vor. In Abbildung 4.2 ist ein solches  $\mathfrak{I}_b(K)$  eingezeichnet. Mit der in Kapitel 4.1 beschriebenen Normierung der Intensitätsfunktion mit den Atomformfaktoren aus der Literatur [76, 77] und der genauen Kenntnis der eingestellten Konzentration erhält man die Interferenzfunktion  $I(K)$  bzw. den Strukturfaktor  $S(K) = I(K) + 1$ .

Der Bereich des Primärstrahls ist bei der Transmissionselektronenbeugung nicht zugänglich, der Anfangsbereich von  $I(K)$  muß angepaßt werden. Für die elastisch gestreute

Intensität gilt  $\Im_{el}(K=0)=0$ . Daher wird  $I(K)$  mit einer Parabel von  $K=0$  mit  $I(K=0)=-\langle f^2(0) \rangle / \langle f(0) \rangle^2$  bis zum kleinsten gemessenen Streuvektor  $K_{\min}$  angepaßt.

Die  $f(K)$  von Sn und Na sind in Abbildung 4.3 im linken Bild dargestellt.  $f_{Sn}(K)$  und  $f_{Na}(K)$  sind sehr unterschiedlich. Im rechten Bild sind die zur Auswertung notwendigen Mittelungen und deren erhebliche Differenz gezeigt. Dies äußert sich in einem strukturlosen Anteil in  $I(K)$ , der diffusen Lauestreuung [70]: es wird  $I(K=0) < -1$ . Eine nach diesem Verfahren ausgewertete Interferenzfunktion zeigt Abbildung 4.4.

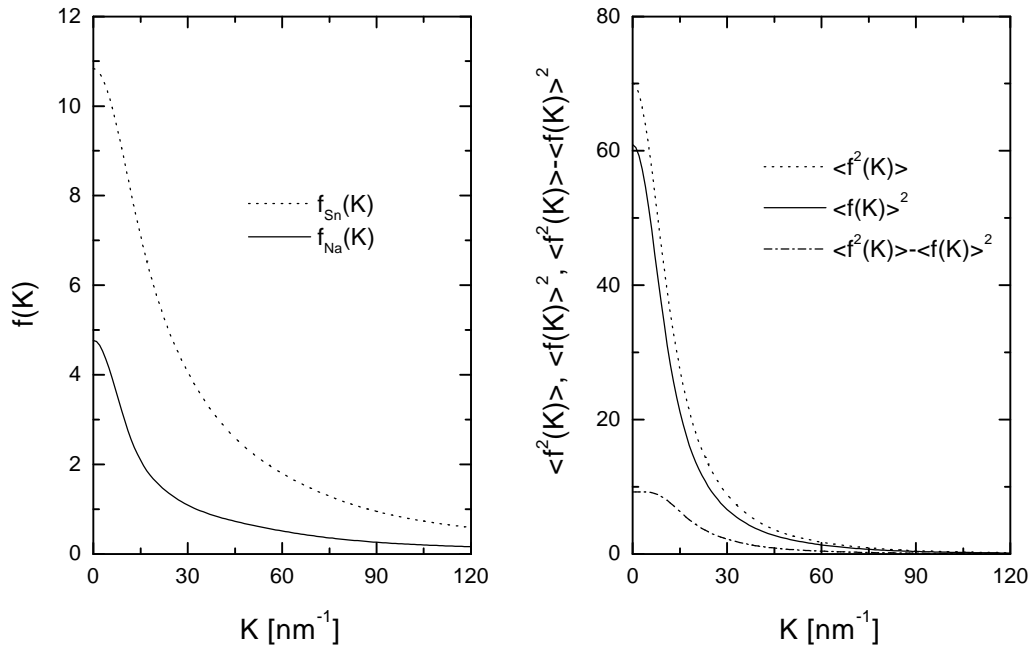


Abbildung 4.3: Atomformfaktoren von Sn und Na (links) [76, 77]. Mittelungen der  $f(K)$  (rechts).

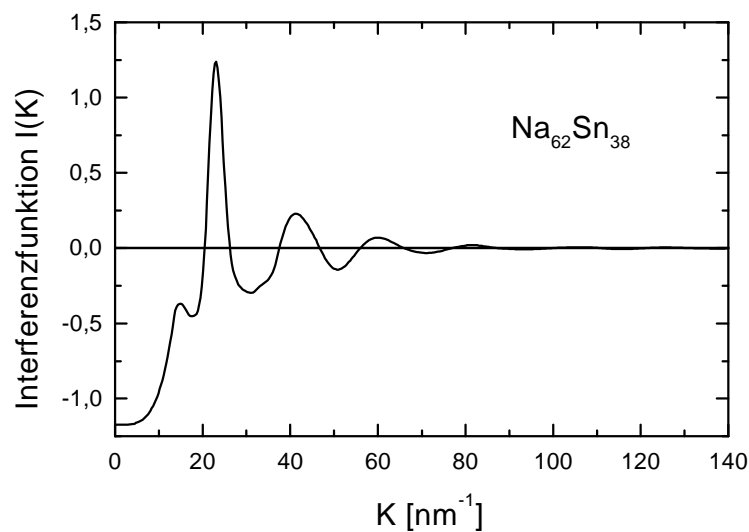


Abbildung 4.4:  $I(K)$  für die in Abbildung 4.2 dargestellte Probe nach der Normierung.

Die Fouriertransformation von  $I(K)$  liefert die reduzierte Atomverteilung  $G(r)$  (Abbildung 4.5).  $G(r)$  muß nach Kapitel 4.1 für  $0 < r < r_1$  eine Gerade mit der Steigung  $-4\pi n_0$  haben. Das mit der Startversion des Untergrunds erhaltene  $G(r)$  hat aber in der Regel starke Oszillationen um diese Gerade. Die Oszillationen haben zwei Ursachen:

1. Der Abbruch von  $I(K)$  bei  $K_{max}$  liegt nicht im Unendlichen. Das entspricht einer Multiplikation von  $I(K)$  mit einer Fensterfunktion von 0 bis  $K_{max}$ . Dies verursacht eine Faltung von  $G(r)$  mit der Funktion  $\sin(rK)/(rK)$ .
2. Durch einen falschen Untergrund oszilliert  $I(K)$  nicht symmetrisch um Null.

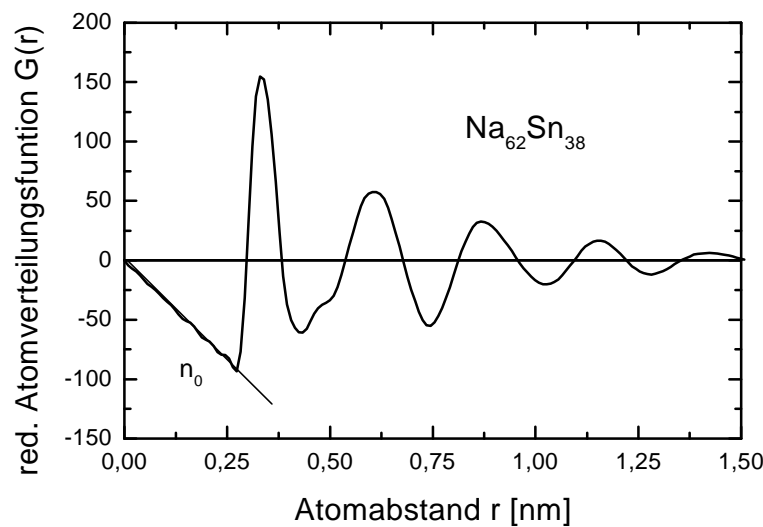


Abbildung 4.5:  $G(r)$  von a- $\text{Na}_{62}\text{Sn}_{38}$ . Die Steigung bei Abständen  $r < r_1$  ergibt  $n_0$  [78].

Ein Verfahren zur Unterdrückung der Abbruchoszillationen ist eine Dämpfung von  $S(K)$  für große  $K$ . Dazu können in der Auswertung zwei Dämpfungsfunktionen angewandt werden: ein Dämpfungsfaktor  $e^{-\alpha^2 \cdot K^2}$  [68] oder die Lorch-Funktion  $\sin(\pi K/K_{max})/(\pi K/K_{max})$  [79]. In dieser Arbeit wurde meist die Lorch-Funktion benutzt.

Eine Fitroutine variiert die Untergrundstützstellen so, daß die Oszillationen um die Gerade von  $G(r)$  minimal werden. Durch eine Rücktransformation kann dann das mit den veränderten Untergrundstützstellen neu berechnete  $I(K)$  überprüft und einer Wichtung unterzogen werden. Dieses Verfahren, wobei die Parabel, die Abbruchstelle und die Gerade immer wieder neu angepaßt werden, wird bis zum besten Ergebnis wiederholt.

Aus der radialen Verteilungsfunktion (RDF) läßt sich die Zahl nächster Nachbarn ermitteln. Ein Problem in der Bestimmung der Koordinationszahlen kann die Aufspaltung des ersten Maximums der RDF sein. Abbildung 4.6 zeigt verschiedene Methoden zur Bestimmung der Koordinationszahlen [69]. In der Berechnung nach Methode (a) wird die Fläche des ersten Maximums bis zum Scheitel bestimmt. Das Doppelte ergibt die Fläche unter dem ersten Maximum. Die Schulter in der rechten Flanke (Pfeil) wird nicht berücksichtigt. In Methode (b) wird die Integration bis zum ersten Minimum durchgeführt. Es werden beide Maxima zusammengefaßt.

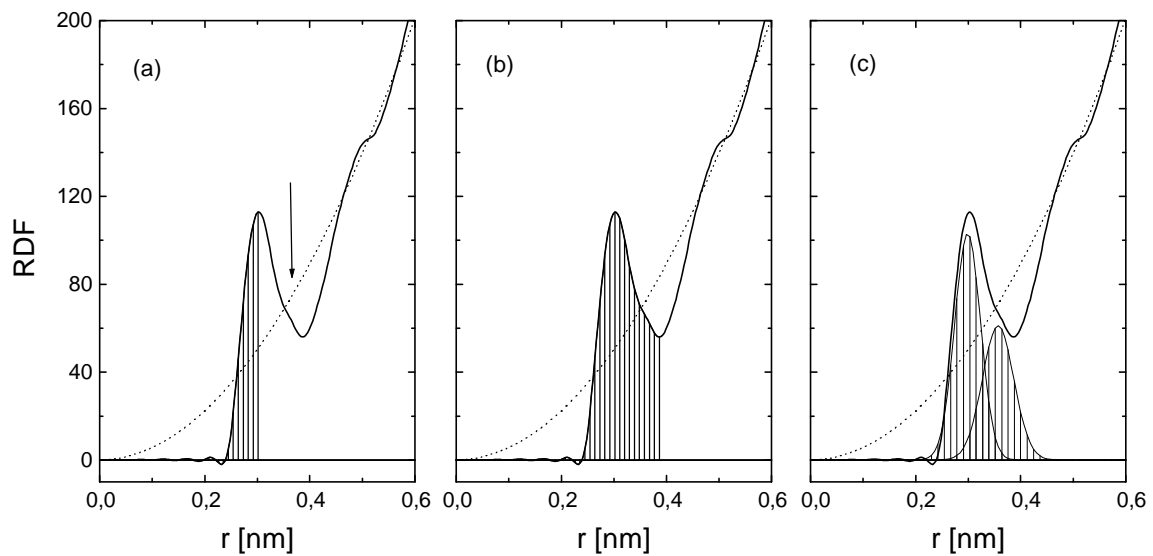


Abbildung 4.6: Bestimmung der Koordinationszahlen [69] am Beispiel  $\alpha\text{-Na}_{47}\text{Sn}_{53}$ . Die schraffierten Flächen werden zur Bestimmung der Koordinationszahlen benutzt.

In der in dieser Arbeit verwendete Methode (c) werden die Maxima durch Gaußkurven angepaßt. Die Fläche unter der jeweiligen Kurve ergibt die Koordinationszahl der jeweiligen Atomschale und der Scheitel der Kurven den genauen Abstand  $r$ . Die Summe der beiden Flächen ergibt näherungsweise den gleichen Wert wie nach Methode (b).

Durch Abbrucheffekte und Anpassungsfehler in den Auswerteprozeduren, sowie in Fehlern der Eichung wird die Genauigkeit der Nachbarabstände auf  $\Delta r_i = 10\text{pm}$  abgeschätzt. Der Fehler in der Atomzahldichte  $\Delta n_0$  beträgt weniger als 10%, und die Koordinationszahl kann auf  $\pm 0.5$  Atome genau angegeben werden.



# 5. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden zunächst die atomare Struktur und im zweiten Teil der elektrische Widerstand von  $\alpha\text{-Na}_x\text{Sn}_{100-x}$  vorgestellt und diskutiert.

## 5.1 Strukturuntersuchung

Der Strukturfaktor  $S(K)$  amorpher Na-Sn-Proben wurde direkt nach dem Aufdampfen und nach mehreren Anlaßstufen mittels Elektronenbeugung gemessen. Aus Gründen der Temperaturstabilität wurden die Messungen jeweils bei  $T = 4.2\text{K}$  durchgeführt.

### 5.1.1 Strukturfaktor nach dem Aufdampfen

Abbildung 5.1 zeigt  $S(K)$  aller untersuchten  $\text{Na}_x\text{Sn}_{100-x}$ -Legierungen direkt nach dem Aufdampfen,  $S(K)$  der flüssigen Randkomponenten [69] und einer  $\text{Au}_{10}\text{Sn}_{90}$ -Legierung [55]. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag vertikal verschoben.

Die  $S(K)$  der flüssigen Elemente und der  $\text{Au}_{10}\text{Sn}_{90}$ -Legierung passen gut zum Verhalten der  $\alpha\text{-Na-Sn}$ -Proben. Die im fl-Sn bzw. fl-Na-Sn nur als kleine Schulter erkennbare Doppelpeakstruktur (Abbildung 2.2) tritt in  $\text{Au}_{10}\text{Sn}_{90}$  und besonders in den folgenden  $\alpha\text{-Na-Sn}$ -Legierungen deutlich hervor. Der zweite Peak bei  $K_{P2}$  ist in  $\text{Au}_{10}\text{Sn}_{90}$  bereits sehr deutlich vom ersten Peak bei  $K_{P1}$  getrennt. Für  $\text{Na}_{32}\text{Sn}_{68}$  ist er maximal, hier übersteigt seine Intensität deutlich die des ersten. Dieses Verhalten auf der Sn-reichen Seite ist also  $\alpha\text{-Au-Sn}$  (Abbildung 2.4) vergleichbar. Im Gegensatz zu den EM-PE-Systemen (Kapitel 2.3) ist bei  $\alpha\text{-Na-Sn}$  im weiteren Konzentrationsverlauf der zweite Peak jedoch nicht der dominierende. Für  $x > 32$  wird er kleiner, seine Lage behält er nahezu bei, er verschiebt erst für Legierungen mit mehr als 54 at.% Na zu kleineren  $K$ . Für  $x > 60$  geht er komplett in den ersten Peak bei  $K_{P1}$  über. Dieser bleibt, auch hier im Gegensatz zu den EM-PE-Legierungen, über den gesamten Konzentrationsbereich erhalten; er wird bei Konzentrationen in der Nähe von  $\bar{Z} = 1.8e/a$  besonders groß. Hier trägt natürlich auch die Intensität des zweiten Peaks bei, der vollständig im ersten liegt.

Für  $\text{Na}_{80}\text{Sn}_{20}$  ist  $\bar{Z} < 1.8e/a$  und die Probe hat bereits feinkristalline Anteile. Dies wird bei der Analyse der reduzierten Atomverteilungsfunktion  $G(r)$  (Abschnitt 5.1.2) und des elektrischen Widerstands (Kapitel 5.2) deutlich.

Für Legierungen mit einem Na-Gehalt von mehr als 39 at.% tritt, wie in fl-Na-Sn (Abbildung 2.2), ein Prepeak bei Streuvektoren  $K_{pp} \approx 15...20\text{nm}^{-1}$  auf. Dieser verschiebt mit zunehmendem Na-Gehalt zu kleineren  $K$  und wächst dabei heraus. Er wird für  $60 < x \leq 70$  maximal, bleibt jedoch selbst bei  $\text{Na}_{80}\text{Sn}_{20}$  noch erhalten.

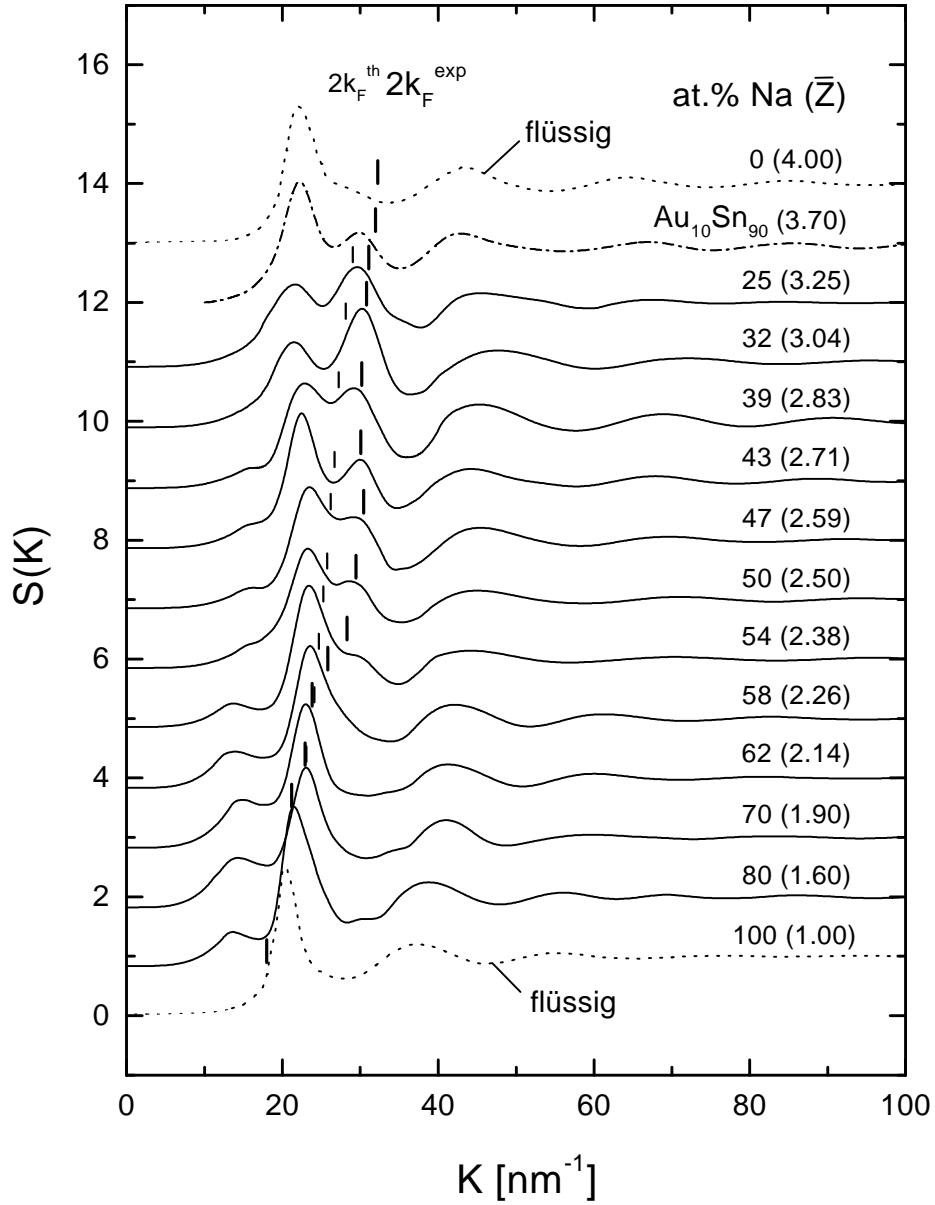


Abbildung 5.1:  $S(K)$  von a-Na-Sn direkt nach dem Aufdampfen (durchgezogene Kurven), Neutronenbeugungsmessungen von fl-Na und fl-Sn [69] (gepunktete Kurven), Elektronenbeugungsmessung an  $\text{Au}_{10}\text{Sn}_{90}$  [55] (strichpunktierte Kurve),  $2k_F^{\text{th}}$  (kleine senkrechte Striche) und  $2k_F^{\text{exp}}$  (dicke senkrechte Striche). Die Zahlen an den Kurven geben die Konzentration in at.% Na an, die Zahlen in Klammern  $\bar{Z}$  in Elektronen pro Atom.

In Abbildung 5.1 ist zusätzlich  $2k_F$  nach

$$2k_F = 2 \cdot \sqrt[3]{3\pi^2 \cdot n_0 \cdot \bar{Z}}$$

ingezeichnet. Dabei ist  $n_0$  die mittlere Atomzahldichte. In einer ersten Analyse wurde  $n_0^{\text{th}}$ , die Atomzahldichte der flüssigen Komponenten, gewichtet nach der Zusammensetzung, unter der Annahme konstanter Atomvolumina über den gesamten Konzentrationsbereich, eingesetzt ( $2k_F^{\text{th}}$ , dünne kurze Striche). Eine solche Abschätzung für  $n_0$  hat sich bei den EM-PE-

Systemen bewährt und auch durch die experimentelle Bestimmung als richtig erwiesen [80].  $2k_F^{th}$  steht jedoch offensichtlich in keinem Zusammenhang mit dem zweiten Peak in  $S(K)$ . Erst bei  $\bar{Z} = 1.8\text{e/a}$  ist  $2k_F^{th} = K_{P1} = K_{P2}$ . In einer Verbesserung wurde die experimentell bestimmte Atomzahldichte  $n_0^{exp}$  in obige Gleichung eingesetzt ( $2k_F^{exp}$ , dicke Striche). Abbildung 5.2 zeigt  $n_0^{th}$  und  $n_0^{exp}$  im Vergleich. Für  $x < 62$  gibt es starke Unterschiede und  $n_0^{exp}$  liegt bis zu 50% über  $n_0^{th}$ . Bei einer Konzentration von ca. 60 at.% Na geht  $n_0^{exp}$  schnell auf  $n_0^{th}$  zurück. Bei  $x > 62$  stimmen beide Werte wieder exzellent überein. Eine solche Atomzahldichteanomalie wurde auch schon in Form einer Volumenkontraktion in kristallinen und flüssigen AM-PE-Legierungen beobachtet [40]. Auf die Atomzahldichteanomalie wird in Kapitel 5.1.5 näher eingegangen.

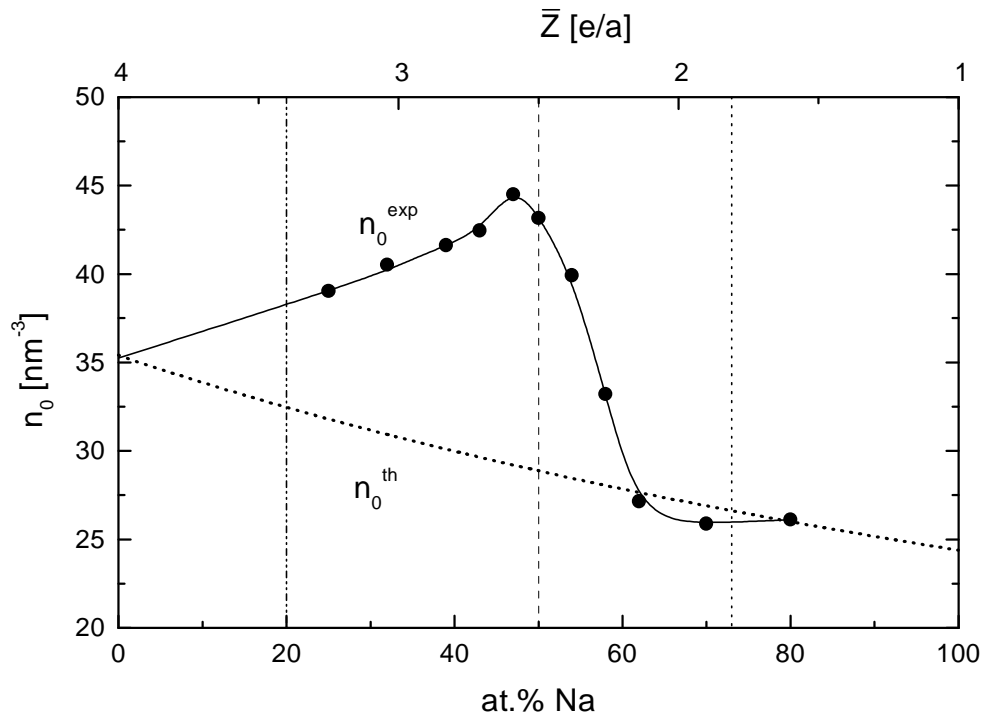


Abbildung 5.2:  $n_0^{exp}$  und  $n_0^{th}$  als Funktion der Zusammensetzung. Die senkrechten Linien zeigen  $x = 73$  ( $\bar{Z} = 1.8\text{e/a}$ ),  $x = 20$  (für  $x < 25$  waren keine homogenen Legierungen mehr herzustellen), sowie  $x = 50$  (hier wurde in flüssigen AM-PE-Legierungen eine besonders ausgeprägte „Komplexbildung“ angenommen (Kapitel 2.2)).

Betrachtet man nun  $2k_F^{exp}$  in Abbildung 5.1, stellt man fest, daß es auf der Sn-reichen Seite sehr gut zu den Lagen des zweiten Peaks bei  $K_{P2}$  und auf der Na-reichen Seite zu den Lagen des ersten bei  $K_{P1}$  paßt.

Die Peakpositionen  $K_{P1}$ ,  $K_{P2}$  und  $K_{pp}$  aus Abbildung 5.1 sind in Abbildung 5.3 über der Na-Konzentration aufgetragen und in Tabelle 1 im Anhang A zusammengefaßt. Es wurden zusätzlich die Peakpositionen von  $\text{Cu}_{12}\text{Sn}_{88}$  [69] eingetragen. Diese passen ebenfalls ganz ausgezeichnet zu den übrigen Messungen. Die reinen Elemente Sn und Na sind nach dem Aufdampfen bei  $T = 4.2\text{K}$  polykristallin; die zugehörigen Peakpositionen sind in Abbildung 5.3 ebenfalls dargestellt. Die Lage des ersten Peaks bei  $K_{P1}$  bleibt über den gesamten Konzentrationsbereich nahezu unverändert.  $K_{P2}$  folgt sehr genau dem Verlauf von  $2k_F^{exp}$ .

Damit ist auf der Sn-reichen Seite der Peak bei  $K_{P2}$  der elektronisch induzierte, auf der Na-reichen Seite der bei  $K_{P1}$ . Der jeweils elektronisch induzierte Peak liegt, besonders für  $40 \leq x \leq 73$ , viel näher bei  $2k_F^{exp}$  als in a-Au-Sn (Abbildung 2.5), dies läßt in a-Na-Sn stärkere Anomalien im elektronischen Transport erwarten, als in den EM-PE-Legierungen. Der Prepeak bei  $K_{pp}$  wird mit zunehmendem Na-Gehalt zu kleineren  $K$  verschoben. Auf ihn wird in Abschnitt 5.1.4 näher eingegangen.

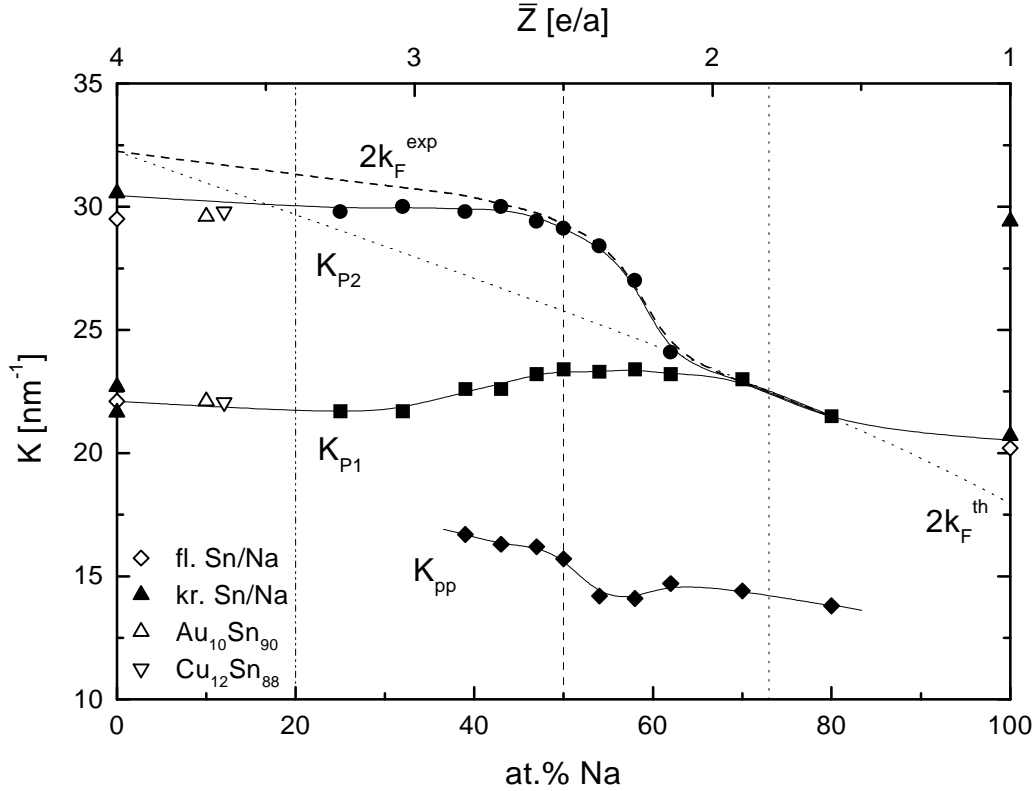


Abbildung 5.3: Peakpositionen von  $S(K)$ ,  $2k_F^{exp}$  (gestrichelte Linie) und  $2k_F^{th}$  (gepunktete Linie) über dem Na-Gehalt. Die Punkte für fl-Sn und fl-Na, sowie Au-Sn bzw. Cu-Sn sind aus [69] und [55]. Sn und Na sind nach dem Aufdampfen bei  $T = 4.2\text{K}$  polykristallin.

In Abbildung 5.4 wird  $S(K)$  mit theoretischen Daten für fl-Na-Sn [51] verglichen. Die experimentellen Daten der amorphen Phase stimmen gut mit den theoretischen überein. Auch in den Simulationen treten zwei deutlich voneinander getrennte Peaks bei  $K_{P1}$  und  $K_{P2}$  auf. Die Feinkristallinität von frisch aufgedampftem  $\text{Na}_{80}\text{Sn}_{20}$  könnte die für diese Legierung auftretenden Abweichungen erklären. Eine mögliche Ursache für die bessere Übereinstimmung der Simulationen mit den Messungen der amorphen als der flüssigen Phase kann in einer zu niedrigen Temperatur der Simulationen bestehen [81], so daß nicht der flüssige, sondern der amorphe Zustand bei hohen Temperaturen simuliert wurde.

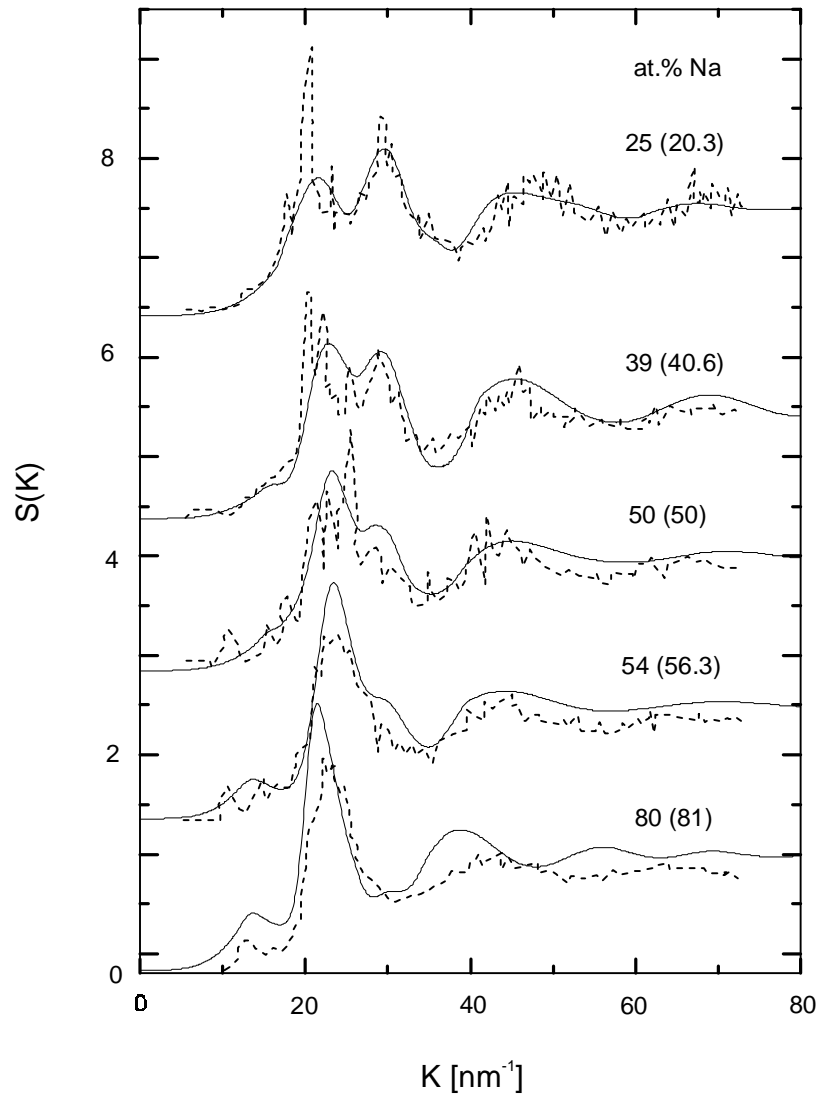


Abbildung 5.4: Strukturfaktor von a-Na-Sn (durchgezogene Kurven) im Vergleich mit Simulationen an fl-Na-Sn (gestrichelte Kurven) [51]. Die Zahlen vor den Klammern geben den Na-Gehalt der amorphen Proben in at.% an, die in Klammern den der Simulationen.

In Abbildung 5.5 werden die Daten aus Abbildung 5.3 mit denen von fl-Na-Sn und mit den Simulationen verglichen.  $K_{P1}$  ist bei allen nahezu gleich,  $K_{P2}$  aus den Simulationen stimmt gut mit den an a-Na-Sn gemessenen überein, die aus der Schulter der flüssigen Legierungen bestimmten  $K_{P2}$  liegen bei kleineren Streuvektoren.  $K_{pp}$  der flüssigen Proben wird in den Simulationen sehr gut wiedergegeben, die Werte der frisch aufgedampften amorphen Proben liegen bei höheren  $K$ . Der größte Unterschied zwischen den flüssigen und den amorphen Legierungen besteht in der Lage von  $K_{P2}$ . Die Atomzahldichteanomalie im flüssigen Zustand ist sehr wahrscheinlich nicht so stark ausgeprägt wie im Amorphen. Damit ergibt sich ein kleineres  $2k_F$  im Flüssigen, und  $K_{P2}$  sollte sich auch in fl-Na-Sn wieder parallel zu  $2k_F$  verschieben.

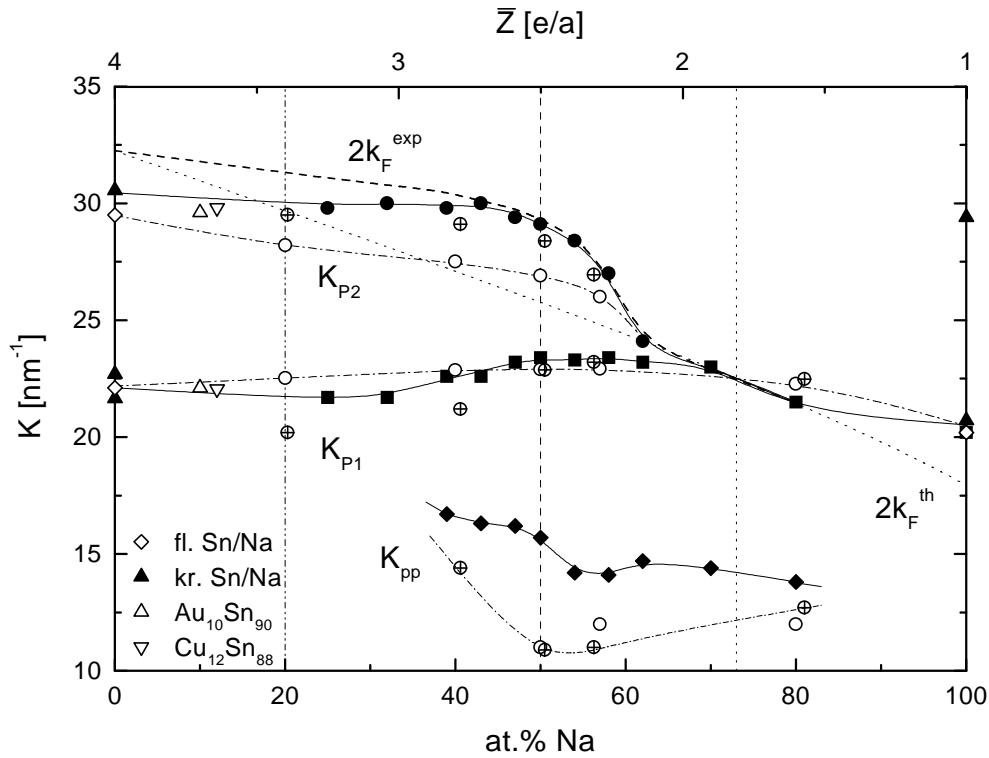


Abbildung 5.5: Wie Abbildung 5.3. Zusätzlich sind die in [51] berechneten Peakpositionen ( $\oplus$ ) und die in fl-Na-Sn gemessenen Peakpositionen [18] (- - o - -) eingezeichnet.

### 5.1.2 Reduzierte Atomverteilung nach dem Aufdampfen

Aus  $S(K)$  kann mittels Fouriertransformation die reduzierte Atomverteilungsfunktion  $G(r)$  ermittelt werden. Für a-Na-Sn ist  $G(r)$  in Abbildung 5.6 dargestellt. Auch hier sind zusätzlich die flüssigen Komponenten [69] und  $\text{Au}_{10}\text{Sn}_{90}$  [55] eingezeichnet. Die in Kapitel 2.3.1 bereits erwähnten elektronisch induzierten Atompositionen

$$r_n^{\text{exp}} = \left(n + \frac{1}{4}\right) \lambda_F^{\text{exp}}$$

mit der aus  $2k_F^{\text{exp}}$  bestimmten Friedelwellenlänge

$$\lambda_F^{\text{exp}} = \frac{2\pi}{2k_F^{\text{exp}}}$$

sind als senkrechte Striche an den jeweiligen Kurven eingezeichnet.  $r_n^{\text{exp}}$  gibt dabei also nicht die experimentell bestimmten Atomlagen an, sondern die Lagen der Friedelminima wie sie sich unter Verwendung von  $2k_F^{\text{exp}}$  errechnen.

In Abbildung 5.7 sind die Atompositionen aus  $G(r)$  und  $r_n^{\text{exp}}$  für  $n \leq 5$  extra dargestellt. Zusätzlich eingezeichnet sind die  $r_n^{\text{th}}$  (aus  $2k_F^{\text{th}}$ ). Die Intensitäten der Maxima sind durch die unterschiedlichen Symbolgrößen dargestellt.

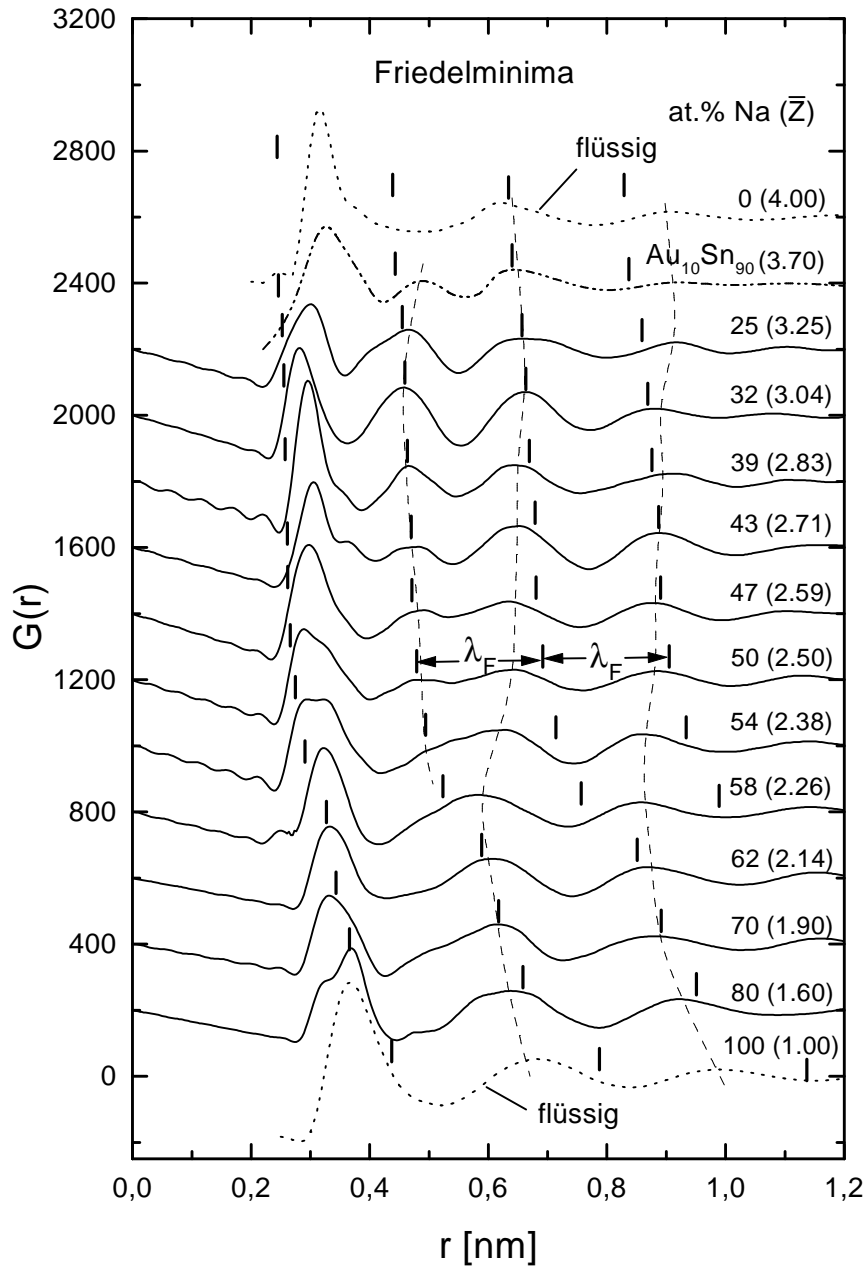


Abbildung 5.6:  $G(r)$  für alle a-Na-Sn-Proben direkt nach dem Aufdampfen, fl-Sn und fl-Na [69] sowie  $\text{Au}_{10}\text{Sn}_{90}$  [55]. Die  $r_n^{\text{exp}}$  sind durch senkrechte Striche dargestellt. Die gestrichelten Linien verbinden die Maxima miteinander.

Bei fl-Sn tritt in der Nähe des zweiten Friedelminimums  $r_2^{\text{exp}} \approx 0.45\text{nm}$  kein Maximum auf. Bei  $\text{Au}_{10}\text{Sn}_{90}$  wächst dort ein kleines Maximum heraus, das bei  $\text{Na}_{25}\text{Sn}_{75}$  noch deutlicher erscheint, am größten ist es für  $\text{Na}_{32}\text{Sn}_{68}$ . Mit zunehmendem Na-Gehalt wird es wieder kleiner, bis es bei etwa 54 at.% Na nahezu ganz verschwunden bzw. in das ursprünglich dritte Maximum übergegangen ist. Bis  $x \approx 50$  stimmen  $r_n^{\text{exp}}$  und die gemessenen Atomlagen gut überein. Bei mittleren Na-Konzentrationen ( $50 < x < 62$ ) bricht diese Übereinstimmung ab, die Atome liegen erst für  $x \geq 62$  wieder in den elektronisch induzierten Positionen. Hier übernimmt dann das dritte Maximum, das über den gesamten Konzentrationsbereich seine Intensität beibehält, die Position des zweiten, das vierte die Position des dritten usw. ( $r_3 \rightarrow r_2$ ,

$r_4 \rightarrow r_3, \dots$ ). In Abbildung 5.6 sind zur optischen Führung gestrichelte Linien eingezeichnet, die die Maxima miteinander verbinden und dieses Verhalten verdeutlichen. Wie bereits erwähnt, weist  $G(r)$  bei  $\text{Na}_{80}\text{Sn}_{20}$  einige scharfe Strukturen auf, was auf feinkristalline Anteile hindeutet.

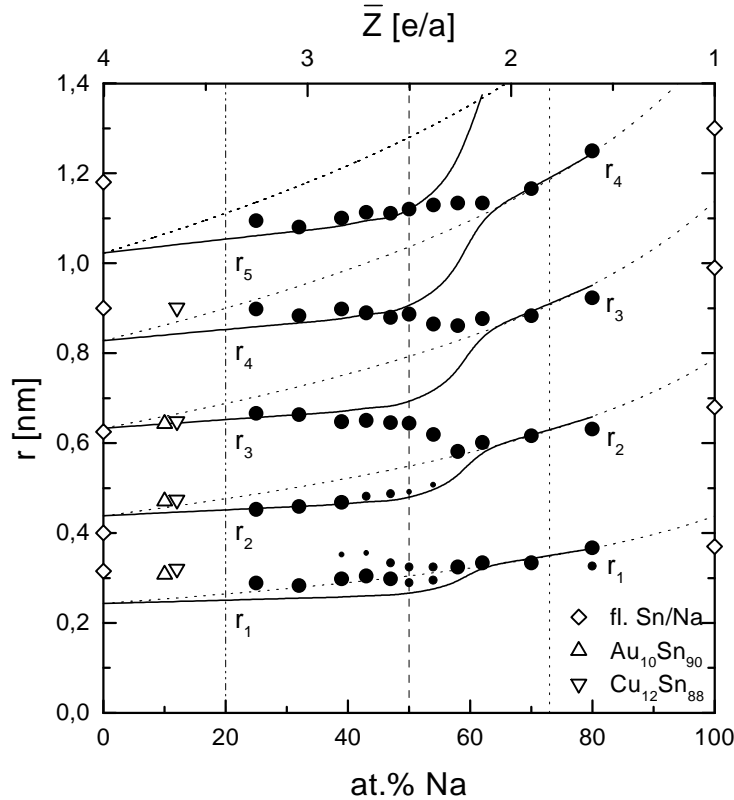


Abbildung 5.7: Die Positionen der Maxima in  $G(r)$  als Funktion der Na-Konzentration. Die durchgezogenen Linien zeigen  $r_n^{exp}$ , die gepunkteten Linien  $r_n^{th}$ .

Zwischen den Legierung  $\text{Na}_{39}\text{Sn}_{61}$  und  $\text{Na}_{54}\text{Sn}_{46}$  ist das erste Maximum  $r_1$  in zwei nahe beieinander liegende Abstände aufgespalten. Das bei größeren Abständen liegende Maximum ist zunächst lediglich als Schulter zu erkennen. Diese wächst mit steigendem Na-Gehalt heraus und hat bei  $x = 58$  den ersten Abstand ersetzt. Diese Aufspaltung und das Verschwinden von  $r_2$  läßt auf die Koexistenz von zwei nebeneinander vorliegenden Phasen in diesem Konzentrationsbereich schließen. Mit dem Erscheinen der zweiten, Na-reichen Phase erscheint nach und nach auch der Prepeak. Das Auftreten des Prepeaks ist also verknüpft mit der zweiten Phase im Konzentrationsbereich  $39 < x < 73$ .

Für kleine Na-Konzentrationen liegt die erste Atomschale relativ weit weg von  $r_1^{exp}$ . Eine Erklärung könnte sein, daß die Atome so nahe am Aufatom wegen ihrer räumlichen Ausdehnung nicht in die elektronisch induzierten Positionen passen. Dies war schon bei den EM-PE-Legierungen zu finden (Kapitel 2.3). Erst für  $x \geq 62$  kann dann  $r_1$  seine Lage den elektronischen Gegebenheiten anpassen. Auch hier spielt die Konzentration mit  $\bar{Z} = 1.8e/a$  wieder eine wichtige Rolle. Wie bei den EM-PE-Legierungen stimmen bei dieser Konzentration auch in a-Na-Sn alle Atomlagen exakt mit  $r_n^{exp}$  bzw.  $r_n^{th}$  überein. Auf der Sn-reichen Seite (bis ca. 50 at.% Na) ist das nur für die höheren Atomschalen gültig. Im mittleren Konzentrationsbereich ( $50 < x < 62$ ) dagegen liegen die Atome zwischen den  $r_n^{exp}$ .



Zusammenfassend soll hier nochmals betont werden, daß es zwei elektronisch stabilisierte Phasen gibt, in denen die Atome in den Friedelminima liegen: Phase I auf Sn-reicher und Phase II auf Na-reicher Seite. Der Zwischenbereich, in dem beide Phasen koexistieren, ist durch die Besetzung der Zwischenpositionen, die Aufspaltung von  $r_I$  und das Verschwinden von  $r_2$  gekennzeichnet.

### 5.1.3 Struktur nach dem Tempern

Nach dem Tempern ändert sich die atomare Struktur der amorphen Schichten in Abhängigkeit von der Anlaßtemperatur  $T_{an}$ . Während bei  $T_{an} = 70\text{K}$  im Rahmen der Genauigkeit des Meß- und Auswerteverfahrens keine Änderungen auftraten, konnten bei  $T_{an} = 130\text{K}$  deutliche Veränderungen beobachtet werden. Abbildung 5.8 zeigt dies am Beispiel von  $\text{a-Na}_{43}\text{Sn}_{57}$ . Alle Proben zeigen im Wesentlichen das dargestellte Anlaßverhalten. Der Strukturfaktor  $S(K)$  der getemperten Probe zeigt im Vergleich zum ungetemperten Zustand schärfere Peaks. Der Peak bei  $2k_F$  und damit auch der elektronische Stabilisierungseinfluß nehmen zu. Der Prepeak, vor dem Tempern nur als Schulter zu erkennen, ist jetzt deutlich vom ersten Peak getrennt.

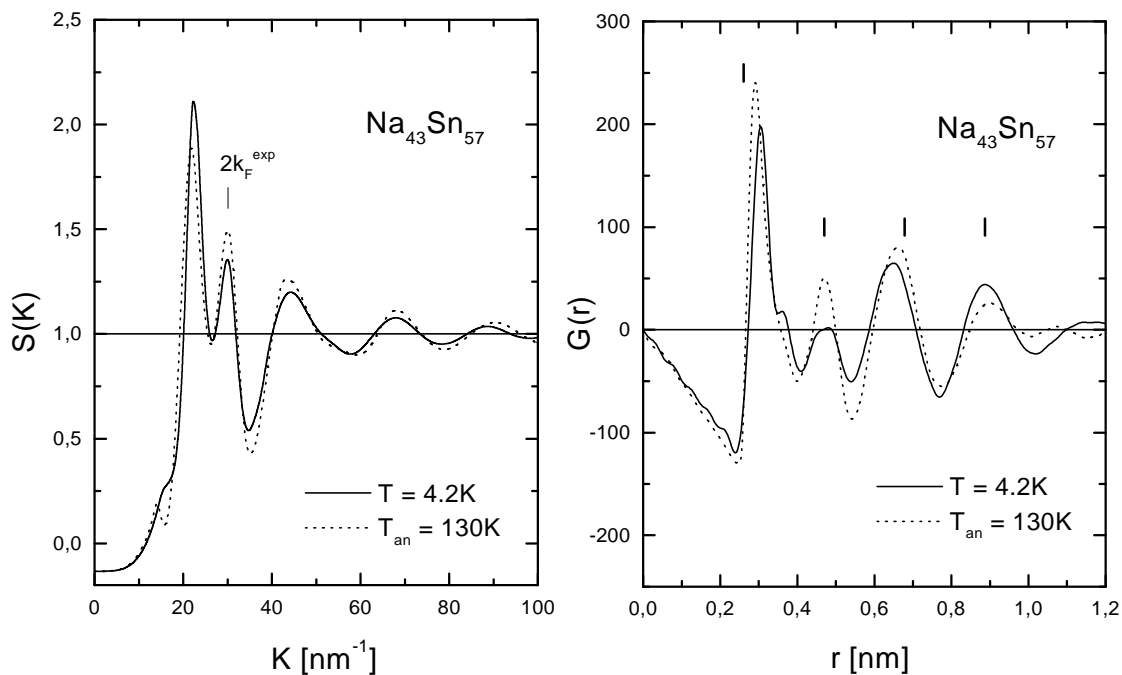


Abbildung 5.8:  $S(K)$  (links) und  $G(r)$  (rechts) von  $\text{a-Na}_{43}\text{Sn}_{57}$  nach dem Aufdampfen (durchgezogene Kurven) und nach Anlassen auf  $T_{an} = 130\text{K}$  (gepunktete Kurven). Eingezeichnet sind  $2k_F^{\text{exp}}$  und  $r_n^{\text{exp}}$  für die Messungen direkt nach dem Aufdampfen.

$K_{P1}$  und  $K_{P2}$  in  $S(K)$  haben sich nur sehr wenig,  $K_{pp}$  eindeutig zu kleineren  $K$  verschoben. In  $G(r)$  sind insbesondere die ersten drei Maxima höher geworden. Die Atome (Ionen) setzen sich besser in die Friedelminima bei  $r_n^{\text{exp}}$ . Der Nächstnachbarabstand  $r_I$  hat sich deutlich zur optimalen Position verschoben. Die Atomzahldichten haben sich nur wenig verändert.

$K_{pp}$  hängt stark vom Na-Gehalt in den Legierungen und von der Anlaßtemperatur ab. Abbildung 5.9 zeigt  $K_{pp}$  über der Na-Konzentration für verschiedene Anlaßstufen. Direkt nach dem Aufdampfen ist das Verschieben zu kleineren  $K$  mit zunehmendem Na-Gehalt sehr deutlich zu erkennen, bei  $x \approx 50$  tritt ein Minimum auf.  $K_{pp}$  verschiebt beim Tempern auf  $T_{an} = 130\text{K}$  insbesondere für Konzentrationen rechts und links vom Minimum zu kleineren  $K$  und ist für alle Konzentrationen nahezu konstant bei etwa  $14\text{nm}^{-1}$ . Ein Anlassen auf  $T_{an} > 300\text{K}$  verschiebt  $K_{pp}$  zu noch kleineren Werten. Hier stimmt  $K_{pp}$  der amorphen mit der flüssigen Phase [18] und den berechneten  $K_{pp}$  [51] überein.

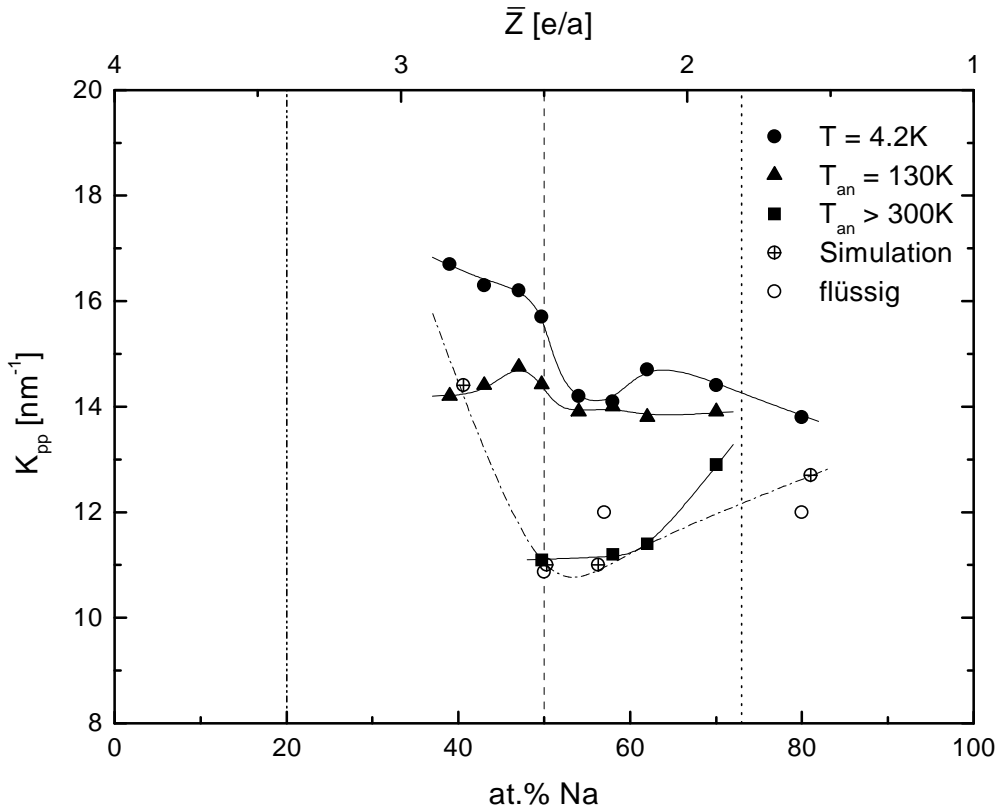


Abbildung 5.9:  $K_{pp}$  für verschiedene Anlaßstufen  $T_{an}$  der amorphen Proben (ausgefüllte Symbole) im Vergleich zu Simulationen ( $\oplus$ ) [51] und der flüssigen Phase (O) [18].

Im Konzentrationsbereich  $25 < x < 54$  konnte die Kristallisation in eine polykristalline Phase auch im Strukturfaktor beobachtet werden. Abbildung 5.10 zeigt am Beispiel von  $\text{Na}_{50}\text{Sn}_{50}$  den Vergleich zwischen der amorphen ( $T = 4.2\text{K}$ ) und der polykristallinen Schicht ( $T_{an} = 390\text{K}$ ). Nach der Kristallisation sind sehr scharfe und hohe Peaks zu sehen. Legierungen mit  $x \geq 58$  zeigten zwar den für die Kristallisation typischen steilen Abfall des elektrischen Widerstands, aber es war nicht möglich, die Kristallisation vor dem Abdampfen der Schichten durch Beugungsexperimente zu bestätigen.

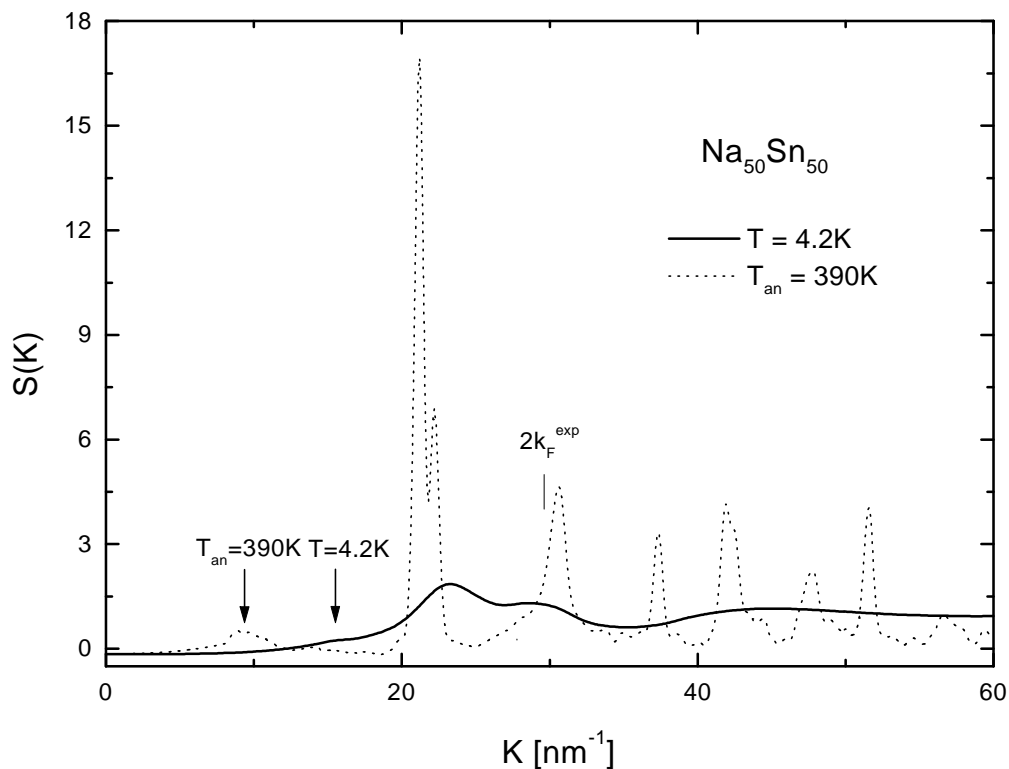


Abbildung 5.10:  $S(K)$  von  $\text{Na}_{50}\text{Sn}_{50}$  nach dem Aufdampfen und nach der Kristallisation bei  $T_{\text{an}} = 390\text{K}$ . Mit eingezeichnet ist die Lage von  $2k_F^{\text{exp}}$ , bestimmt nach dem Aufdampfen. Die Pfeile deuten die Lagen von  $K_{pp}$  an.

In Abbildung 5.11 wird  $S(K)$  von  $\alpha\text{-Na}_{70}\text{Sn}_{30}$  direkt nach dem Aufdampfen mit den Reflexen von kristallinem  $\text{Na}_9\text{Sn}_4$  ( $\approx \text{Na}_{69}\text{Sn}_{31}$ ) [11, 82] verglichen. Die Intensitäten sind auf einen maximalen Wert bei  $I_{\text{max}} = 2$  normiert. Die Lage der starken Reflexe der kristallinen Probe bei  $K \approx 14\text{nm}^{-1}$  passen zu dem im Amorphen gefundenen Prepeak bei  $K_{pp}$ . Auch der erste und zweite Peak der amorphen Probe liegen in der Nähe kristalliner Reflexe. Die Reflexe bei  $K \approx 27\text{nm}^{-1}$  und  $K \approx 35\text{nm}^{-1}$  zeigen sich in  $S(K)$  nur als sehr schwache Schultern. Die kristalline Struktur paßt also in diesem Konzentrationsbereich gut zu den Beugungspeaks der amorphen Probe, die hier möglicherweise eine der kristallinen Phase vergleichbare Nahordnung hat.

Eine detaillierte Untersuchung der Strukturänderung innerhalb der amorphen Phase während des Temperns war in der zur Verfügung stehenden Anlage nicht möglich, weil die Meßzeit für eine Elektronenbeugung mit ca. 1.5 Stunden so lang ist, daß die Temperatur der Probe nicht konstant gehalten werden kann. Deshalb müssen die Proben nach dem Anlassen immer wieder eingekühlt werden, damit die Messungen bei der gut stabilisierbaren Temperatur des flüssigen Heliums durchgeführt werden können. Eine Abhilfe wäre der Einsatz einer CCD-Kamera anstatt des Halbleiterdetektors, was die Meßzeit wesentlich verringern würde. Somit wäre es möglich, auch kleine temperaturbedingte Strukturänderungen während des Temperns zu erkennen. Zusätzlich erhielten die Messungen durch die zweidimensionalen Bilder der CCD-Kamera eine bessere Statistik.

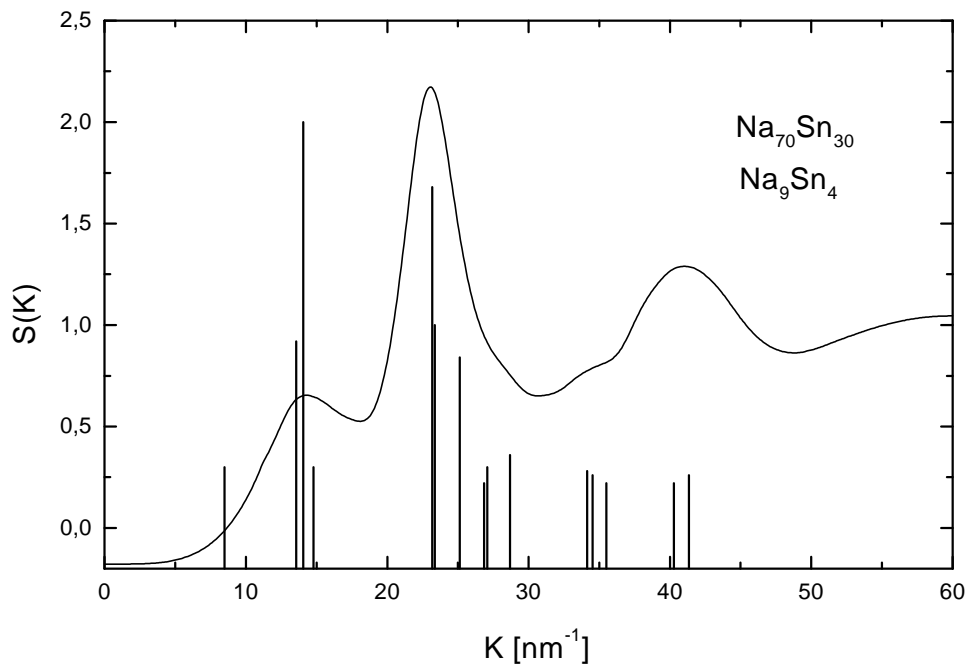


Abbildung 5.11:  $S(K)$  der amorphen  $\text{Na}_{70}\text{Sn}_{30}$ -Schicht und die von [11] gefundenen Reflexe von kristallinem  $\text{Na}_9\text{Sn}_4$ . Die Höhe der Striche stellt die Intensität, normiert auf  $I_{\max} = 2$ , dar.

### 5.1.4 Der Prepeak

Die vorliegenden Messungen an  $\text{a-Na}_x\text{Sn}_{100-x}$  zeigen das Auftreten eines Prepeaks für  $x \geq 39$  (Abbildung 5.1 und 5.9), der direkt nach dem Aufdampfen bei  $K_{pp} \approx 14 \dots 17 \text{ nm}^{-1}$  liegt, also bei deutlich höheren  $K$ , als in den flüssigen Legierungen [18] oder den Simulationen [51]. Erst bei relativ hohen Anlaßtemperaturen wird er zu vergleichbaren Positionen verschoben (Abbildung 5.9). Die Intensitäten des Prepeaks, normiert auf  $S(K_{PI})$ , sind in Abbildung 5.12 direkt nach dem Aufdampfen, nach  $T_{an} = 130 \text{ K}$  und für die flüssigen Proben [18] dargestellt. Durch Tempern werden die Prepeaks von  $\text{a-Na-Sn}$  größer und werden deutlich vom ersten Peak getrennt. Die Messungen an  $\text{fl-Na-Sn}$  passen gut zu den Daten der vorliegenden Arbeit.

In den Legierungen mit  $x < 50$  ändert sich die Intensität des Prepeaks nach dem Aufdampfen mit der Konzentration nur gering, vergrößert sich jedoch um einen Faktor 3 für  $50 < x < 62$  und wird für  $x \approx 70$  maximal. Hier ist das System in Phase II stabilisiert, die Atome liegen in den ohne Anomalie in der Atomzahldichte berechneten Friedelminima (Kapitel 5.1.2). In  $\text{fl-Na}_{90}\text{Sn}_{10}$  war kein Prepeak mehr zu erkennen [18]. Der Prepeak erscheint damit nur in der elektronisch stabilisierten Phase II, die bereits für  $x \geq 39$  neben der Phase I existiert.

Die Prepeaks wurden nach der Differenzmethode von Steeb und Hezel [46] ausgewertet, bei der  $S(K)$  einmal mit und einmal ohne Prepeak fouriertransformiert wird. Abbildung 5.13 zeigt  $\text{a-Na}_{62}\text{Sn}_{38}$  als Beispiel. Die gestrichelt gezeichnete Kurve im rechten Bild zeigt die Differenz  $\Delta G(r)$ . Es ergibt sich im Ortsraum eine oszillierende Funktion mit einer Periode  $R = 0.422 \text{ nm}$ . Dasselbe erhält man durch Fouriertransformation des Prepeaks  $\Delta S(K)$  allein (gestrichelte Kurve im linken Bild).

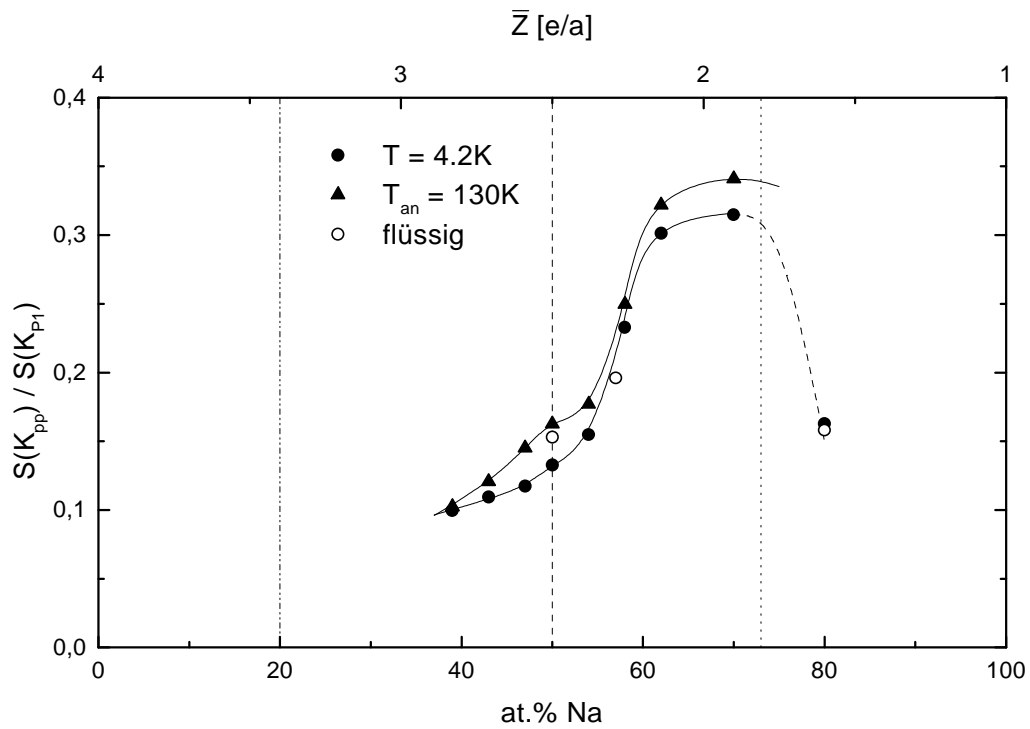


Abbildung 5.12:  $S(K_{pp})/S(K_{P1})$  bei  $T = 4.2\text{K}$ ,  $T_{an} = 130\text{K}$  und im Flüssigen über der Na-Konzentration.

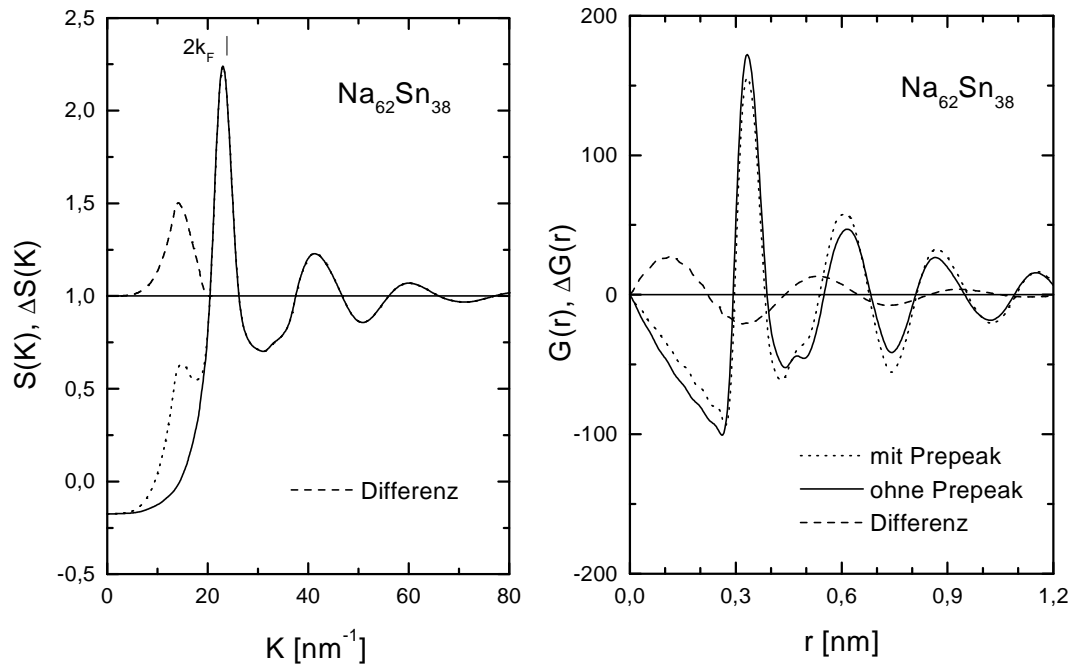


Abbildung 5.13:  $S(K)$  (links) und  $G(r)$  (rechts) von  $a\text{-Na}_{62}\text{Sn}_{38}$ . Gepunktete Kurven wie gemessen, durchgezogene Kurven nach Abzug des Prepeaks. Links ist gestrichelt die Differenz  $\Delta S(K)$  gezeigt, rechts ist gestrichelt  $\Delta G(r)$  eingezeichnet.

In Abbildung 5.14 ist  $\Delta G(r)$  aller amorphen Proben, die einen Prepeak aufweisen, dargestellt. Das erste Maximum beschreibt näherungsweise die Erniedrigung der Atomzahldichte (Abbildung 5.13). Die Oszillationen werden gemäß der Intensität des Prepeaks größer. Offensichtlich haben also der Abbau der Atomzahldichte und das Auftreten des Prepeaks in  $S(K)$  den gleichen physikalischen Ursprung.

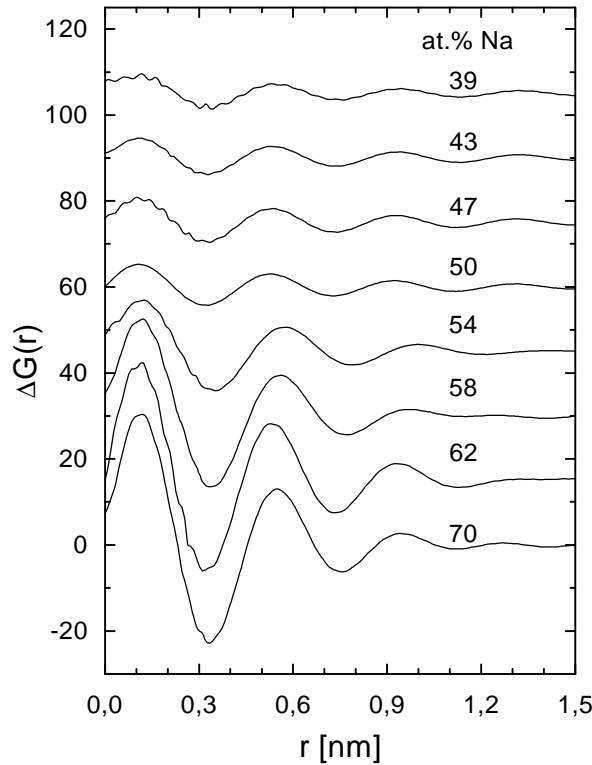


Abbildung 5.14:  $\Delta G(r)$  für alle amorphen Proben mit Prepeak. Die Kurven sind jeweils um einen konstanten Betrag vertikal verschoben.

Ohne Wertung sollen im Folgenden zunächst die in der Literatur erwähnten Modelle für einen Prepeak im Strukturfaktor beschrieben werden:

- In einem Modell von Elliott [83] wird der Prepeak in netzwerkbildenden Gläsern als Pseudo-Bragg-Peak beschrieben, der durch eine quasi-periodische Änderung der Atomverteilung im Ortsraum zustande kommt (Abbildung 5.14). Diese Oszillationen haben eine Periode

$$R \approx \frac{2\pi}{K_{pp}}.$$

Die Entstehung der Dichtefluktuationen beschreibt Elliott durch die langreichweitige chemische Ordnung (extended range order ERO) von Atomen/Clustern und Löchern (sog. void-based model) [84]. Der Prepeak taucht im Strukturfaktor  $S_{cc}(Q)$  (Konzentrationskorrelation) des Bathia-Thornton-Formalismus [85] als erster Peak auf. Die quasi-periodische ERO wird durch die Fortpflanzung der strukturellen kurz- bzw. mittelreichweitigen Ordnung über weite Entfernungen verursacht.

Die Ausdehnung der quasi-periodischen Dichtefluktuationen [86] werden von Elliott über eine Korrelationslänge  $D$ , die sich aus der Halbwertsbreite des Prepeaks  $\Delta K_{pp}$  zu

$$D \approx \frac{2\pi}{\Delta K_{pp}}$$

ergibt, bestimmt.

- In einem alternativen Modell beschreiben Gaskell und Wallis [87] den Ursprung des Prepeaks durch noch vorhandene kristalline Netzebenenabstände. In Abbildung 5.11 ist  $a\text{-Na}_{70}\text{Sn}_{30}$  mit kristallinem  $\text{Na}_9\text{Sn}_4$  verglichen. Der ausgeschmierte Prepeak in  $S(K)$  stimmt sehr gut mit den scharfen Reflexen der kristallinen Verbindung überein. Als Konsequenz wäre der Prepeak dann kein Effekt der Komplexbildung oder der Phasenseparation, sondern, insbesondere bei  $\text{Na}_{70}\text{Sn}_{30}$ , ein Effekt lokaler Nahordnung, die der kristallinen Phase entspricht.
- Theoretische Modelle beschreiben den Prepeak nicht nur als mittelreichweitige Ordnung in ungeordneten Materialien (Fayos et. al. [88]), sondern auch als eine Folge von finite-size Effekten (endliche Größe der Zellen) in den Simulationen (Nakano et. al. [89]). In den Rechnungen von [51], die sehr gut zu den Messungen an amorphen und flüssigen Na-Sn-Legierungen passen (Abbildung 5.4), konnten diese Effekte jedoch ausgeschlossen werden.
- In dem Modell von Alblas et. al [18] werden die Prepeaks in den Neutronenbeugungen an fl-Na-Sn dem Abstand zwischen den Clusterzentren, die in Form von Sn-Tetraedern vorliegen, zugeschrieben. Der Prepeak ist allerdings im Gegensatz zur optimalen Konzentration der Komplexbildung ( $x \approx 50$ ) zwischen 55 und 70 at.% Na maximal (Abbildung 2.2).
- Reijers et. al beschreiben ein Modell für flüssiges NaPb [49]. Hier wird ein Prepeak bei relativ großen Streuvektoren dadurch erklärt, daß nicht alle Pb-Ionen in Tetraederverbindungen vorliegen. Der Abstand zwischen den Pb-Pb-Tetraedern ist in einem vollständig geclusterten System größer als der Pb-Pb-Abstand in einem gleichverteilten System. Es ergibt sich eine Sequenz von  $K_{pp} = 11\text{nm}^{-1}$  im vollständig tetraederförmig geclusterten Zustand, bis zu  $K_{pp} = 15\text{nm}^{-1}$  ohne Tetraederverbindungen. Ein Prepeak bei  $K_{pp} \approx 14\text{nm}^{-1}$  würde demnach einem „Tetraedergehalt“ von ca. 30% entsprechen.
- Nach dem Modell von Seifert et al. [51] sind die Sn-Ionen in der Flüssigkeit in einem dynamischen Netzwerk angeordnet. In diesem Bild würde auch  $a\text{-Na-Sn}$  nach dem Aufdampfen als Netzwerk vorliegen.

In der Literatur werden also viele unterschiedliche, zum Teil widersprüchliche Modelle über die Entstehung eines Prepeaks im Strukturfaktor diskutiert. In den meisten Beschreibungen wird *a priori* von der Existenz von Sn-Clustern ausgegangen.

### 5.1.5 Atomzahldichteanomalie

Eine Atomzahldichteanomalie, wie in Kapitel 5.1.1 beschrieben, trat in den bisher untersuchten EM-PE-Legierungen nicht auf. In kristallinen und flüssigen Zintl-Systemen wurde dagegen bereits von Volumenkontraktionen berichtet. So wurde beobachtet [90, 91], daß in kristallinen Li-Ga-Proben eine Volumenkontraktion von bis zu 29% bei der äquiatomaren Konzentration auftritt. In  $K_{50}Pb_{50}$  wird von einer Dichtezunahme von 25% berichtet [48]. Die Ursache für eine Dichteanomalie in den komplexbildenden Systemen wird in der Literatur durch die Kompression der Alkali-Pseudoatome erklärt [40].

Abbildung 5.15 zeigt  $n_0^{exp}$  aus Abbildung 5.2 im Vergleich zu den in a-Au-Sn und a-Cu-Sn [55] gemessenen Atomzahldichten. Die  $n_0^{th}$  der drei Systeme sind ebenfalls mit eingezeichnet. Auf der Sn-reichen Seite bis  $x \approx 50$  verhalten sich die experimentellen Daten der drei Legierungssysteme gleich. Erst bei den Legierungen mit  $x > 50$  ist für a- $Na_xSn_{100-x}$  eine Abweichung von  $n_0^{exp}$  in Richtung  $n_0^{th}$  zu erkennen.

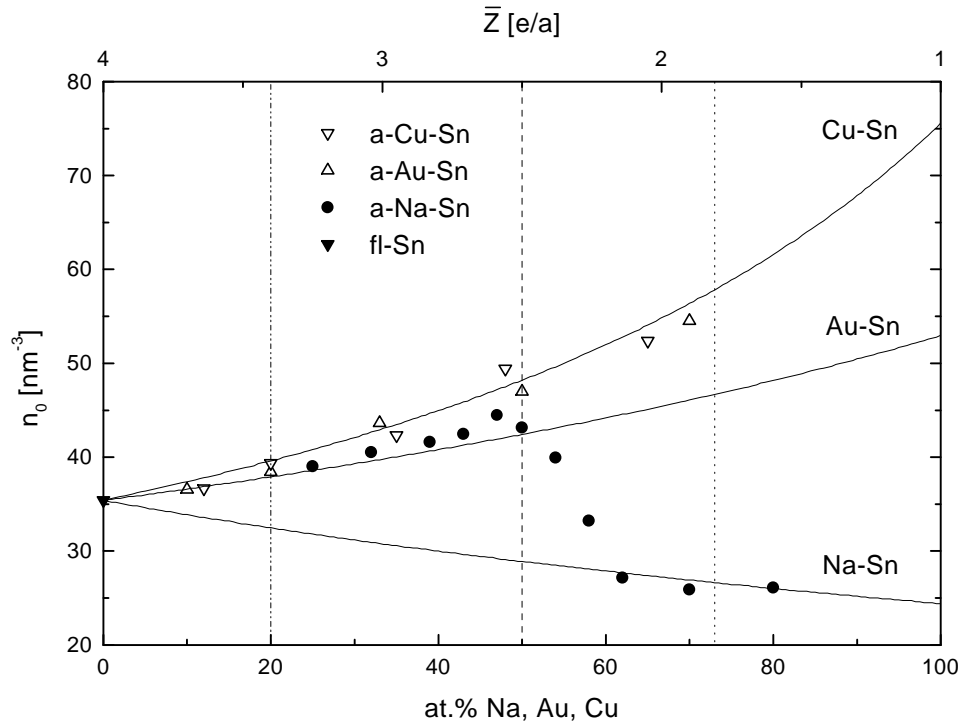


Abbildung 5.15:  $n_0^{exp}$  von a- $Na$ -Sn, a- $Au$ -Sn, a- $Cu$ -Sn [55] und fl-Sn [69], sowie die zugehörigen  $n_0^{th}$ , berechnet unter der Annahme konstanter Atomvolumina über den gesamten Konzentrationsbereich (Linien).

Wie oben gezeigt wurde, sind in a- $Na$ -Sn zwei Phasen elektronisch stabilisiert, die Atome liegen nach Kapitel 5.1.2 in beiden Phasen in den mit  $n_0^{exp}$  berechneten Friedelminima. Um die Atome in den vom Elektronensystem vorgegebenen Positionen zu stabilisieren, muß das System für  $0 < x < 50$  (Phase I) eine Atomzahldichteanomalie vornehmen. Dies geschieht durch eine Verkleinerung der Na-Atome durch Abgabe ihres äußersten Elektrons.

Der Legierungsbereich  $60 \leq x \leq 73$  (Phase II) wird ohne die Dichteanomalie elektronisch stabilisiert. Das System verhält sich in diesem Konzentrationsbereich wie die EM-PE-



Legierungen: bei  $\bar{Z} = 1.8e/a$  gilt  $K_{P1} = K_{P2} = K_{pe} = 2k_F$ . In dieser Phase wird der Prepeak in  $S(K)$  maximal (Abbildung 5.12).

In Abbildung 5.16 sind die gemessenen und auf verschiedene Arten berechneten Atomzahldichten von a-Na-Sn aufgetragen.  $n_0^{exp}$  und  $n_0^{th}$  sind aus Abbildung 5.2. Die offenen Symbole zeigen die Atomzahldichten, wie sie nach Kapitel 5.1.4 aus  $G(r)$  ohne den Prepeak berechnet wurden.  $n_0^{lon}$  ist die Atomzahldichte unter Berücksichtigung des Ionenradius von  $Na^+$ :  $r_{lon} \approx 9.7nm$  [92], der etwa halb so groß wie der Atomradius ist.  $n_0^{opt}$  ist eine Interpolation durch die gemessenen Atomzahldichten zur Ermittlung eines optimalen Na-Radius, der über den gesamten Bereich als konstant betrachtet wird.

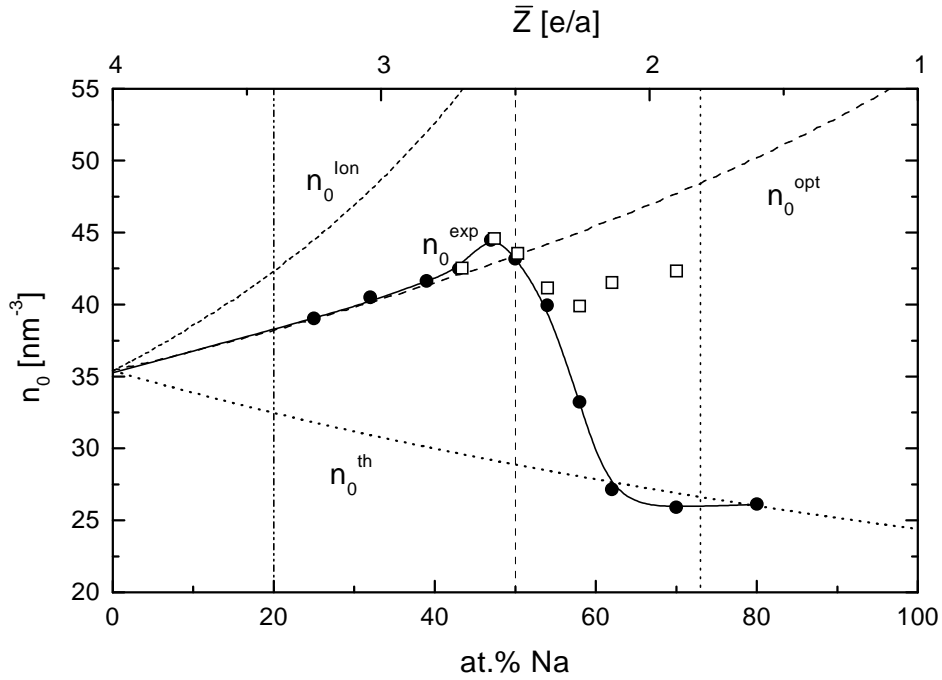


Abbildung 5.16: Atomzahldichten von a-Na-Sn: aus dem Experiment ( $n_0^{exp}$ ,  $\bullet$ ) und ohne Berücksichtigung des Prepeaks ( $\square$ ); die Linien zeigen  $n_0^{th}$ ,  $n_0^{lon}$  und  $n_0^{opt}$ .

Aus den experimentellen Daten im Bereich  $0 \leq x \leq 50$  erhält man aus  $n_0^{opt}$ :  $r_{opt} \approx 0.14nm$ . Das Na paßt sich durch einen Ladungstransfer den elektronischen Gegebenheiten so an, daß sein Ionenradius dem Atomradius von Au ( $r_{Atom} \approx 0.146nm$ ) und Cu ( $r_{Atom} \approx 0.128nm$ ) vergleichbar wird. Die Atomzahldichteanomalie im Vergleich zum Verhalten mit konstanten Atomvolumina ist damit ein Effekt der Elektronenabgabe des Na. Die  $n_0$  ohne Berücksichtigung des Prepeaks (offene Symbole) verlaufen nahezu bei  $n_0^{opt}$ .

Um die Legierungen für  $62 \leq x \leq 73$  in der Phase II elektronisch zu stabilisieren tritt Na in den Legierungen mit seinem Atomradius auf. Eine Abgabe des äußeren Elektrons unterbleibt. In  $S(K)$  ist der Prepeak hier besonders hoch. In diesem Bild kann der Prepeak drei Ursachen haben. Einerseits kann die Phase II, wie bereits oben erwähnt, eine Nahordnung ähnlich der nachfolgenden kristallinen Phase haben, die ebenfalls den Prepeak besitzt. Andererseits könnte sich das Na zu Clustern zusammenschließen, um seinen normalen Atomradius zu bilden. Unter diesem Aspekt wäre der Prepeak ein Effekt der Na-Cluster in einer ansonsten

Sn-reichen Matrix. Eine weitere Möglichkeit wäre, daß lokal unterschiedliche Nahordnungen nebeneinander vorliegen.

Mit  $n_0^{opt}$  kann nun auch  $2k_F^{opt}$  neu berechnet werden. Abbildung 5.17 zeigt nochmals die Peakpositionen und die  $2k_F$  aus Abbildung 5.3, hier zusätzlich das berechnete  $2k_F^{opt}$ . Das so berechnete  $2k_F^{opt}$  paßt für  $0 \leq x \leq 50$  ausgezeichnet zu der Peakposition  $K_{P2}$  und zu  $2k_F^{exp}$ .

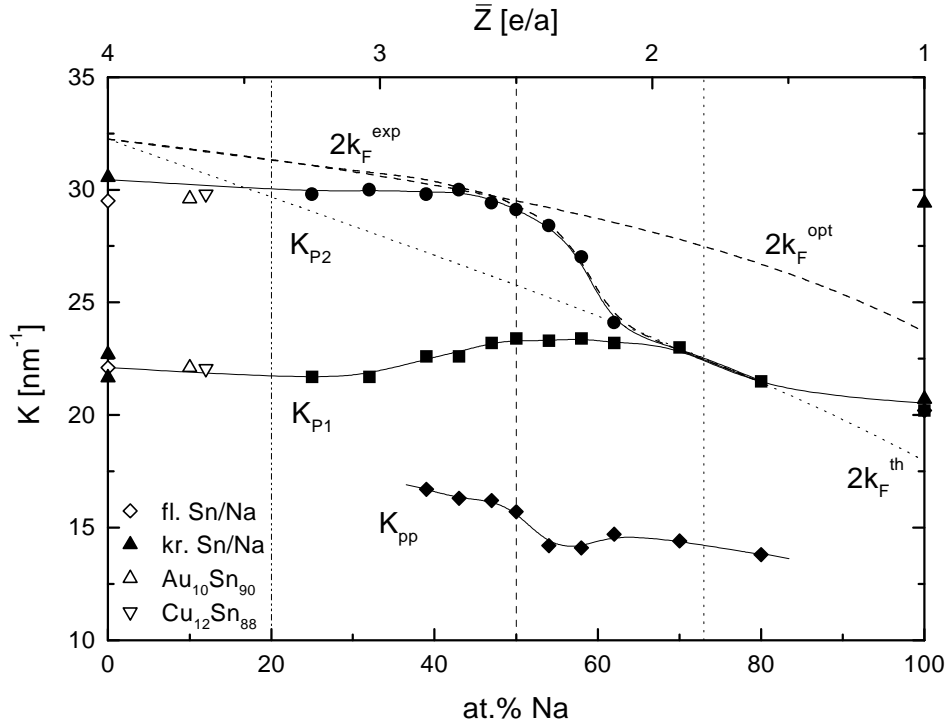


Abbildung 5.17: Peakpositionen und  $2k_F$  aus Abbildung 5.3, zusätzlich ist  $2k_F^{opt}$  eingezeichnet.

### 5.1.6 Höhe der dominanten Peaks im Strukturfaktor

Die Höhe des elektronisch induzierten Peaks und seine Lage bzgl.  $2k_F$  spielen in der Diskussion der resonanzartigen Wechselwirkung zwischen Elektronensystem und statischer atomarer Struktur eine herausragende Rolle (Kapitel 2.3). In Abbildung 5.18 sind die Höhen der beiden Peaks bei  $K_{P1}$  und  $K_{P2}$  dargestellt. Zusätzlich ist  $S(2k_F)$  eingezeichnet. Das heißt im Folgenden, wann immer  $K_{P1} = 2k_F$  bzw.  $K_{P2} = 2k_F$  ist, sollten die Strukturfaktoren  $S(K_{P1})$ ,  $S(K_{P2})$  identisch mit  $S(2k_F)$  sein. Der Vergleich der Peakhöhen spiegelt also einerseits die relative Lage von  $K_{P1}$  bzw.  $K_{P2}$  zu  $2k_F$  wieder, gibt andererseits ein Maß für die Stärke des elektronischen Einflusses.

$S(K_{P1})$  ist, wie schon in Kapitel 5.1.1 gezeigt, bei  $x \approx 32$  minimal,  $S(K_{P2})$  durchläuft hier ein Maximum. Ab  $x \approx 62$  ist der zweite Peak verschwunden bzw. wird völlig vom ersten überdeckt. Der jeweils elektronisch induzierte Peak paßt sich über einen weiten Konzentrationsbereich viel besser an  $2k_F$  an, als in EM-PE-Legierungen. Die Anomalien im elektronischen Transport sollten demzufolge stärker sein.

Der Strukturfaktor bei  $2k_F$  ändert sich mit steigender Anlaßtemperatur. In Abbildung 5.19 ist  $S(2k_F)$  direkt nach dem Aufdampfen und für  $T_{an} = 130K$  dargestellt. Die größten Anstiege

treten für  $x \approx 50$  und  $60 < x \leq 70$  auf. Damit werden die Anomalien im elektronischen Transport größer.

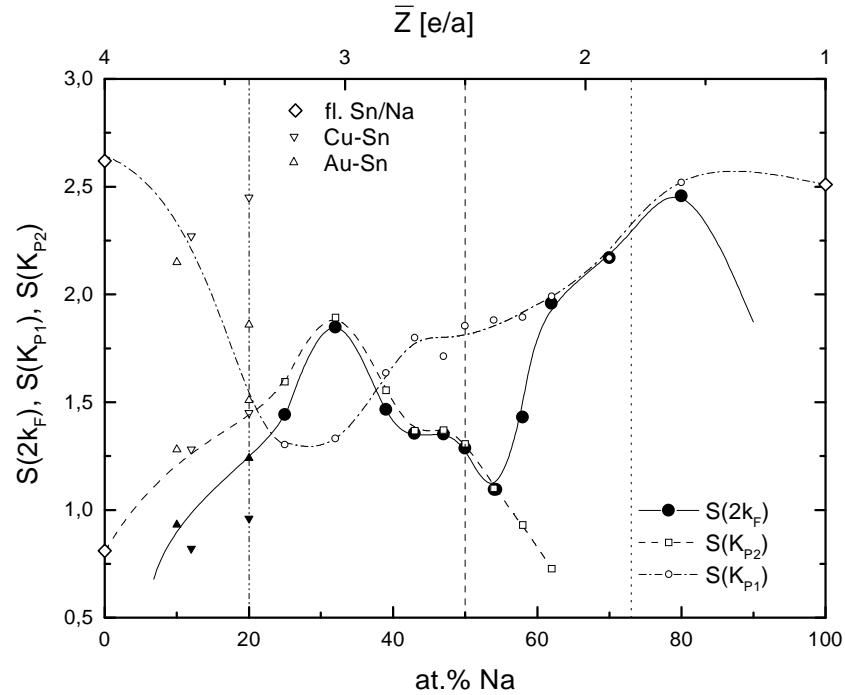


Abbildung 5.18:  $S(K_{P1})$  und  $S(K_{P2})$  von a-Na-Sn. Zusätzlich eingezeichnet ist  $S(2k_F)$ ,  $S(K)$  von fl-Sn und fl-Na [69] sowie von  $\text{Au}_{10}\text{Sn}_{90}$ ,  $\text{Au}_{20}\text{Sn}_{80}$ ,  $\text{Cu}_{12}\text{Sn}_{88}$  und  $\text{Cu}_{20}\text{Sn}_{80}$  [55].

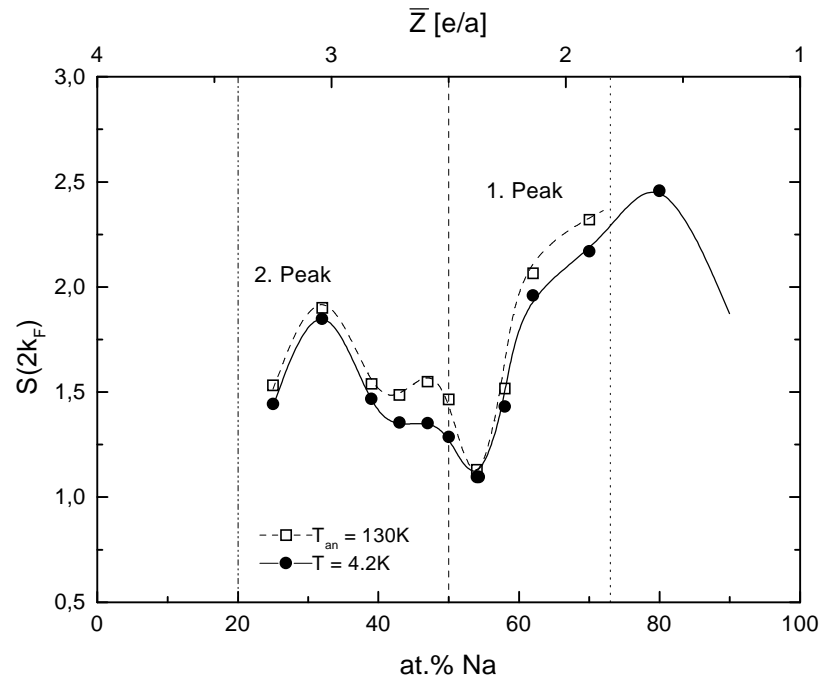


Abbildung 5.19:  $S(2k_F)$  vor und nach dem Tempern auf  $T_{an} = 130\text{K}$ . Die Bezeichnungen 1. und 2. Peak sollen die jeweils dominanten Peaks bei  $2k_F$  andeuten.

### 5.1.7 Koordinationszahlen

Es gibt zwei dicht beieinander liegende Maxima in  $G(r)$  (Abbildung 5.6), also auch in der RDF. Die Ergebnisse für die Koordinationszahlen der beiden Abstände sind in Abbildung 5.20 dargestellt.

Die Koordinationszahlen aus dem ersten Maximum der RDF sind für  $20 < x < 50$  (Phase I) nahezu konstant zwischen 5.5 und 6 Atomen. Für  $x > 50$  fallen sie dann stark ab. Die Koordinationszahlen aus dem zweiten Maximum steigen für  $40 < x < 60$  stetig an und werden dann für die elektronisch stabilisierte Phase II ( $60 \leq x \leq 73$ ) konstant bei etwa 7 Atomen.

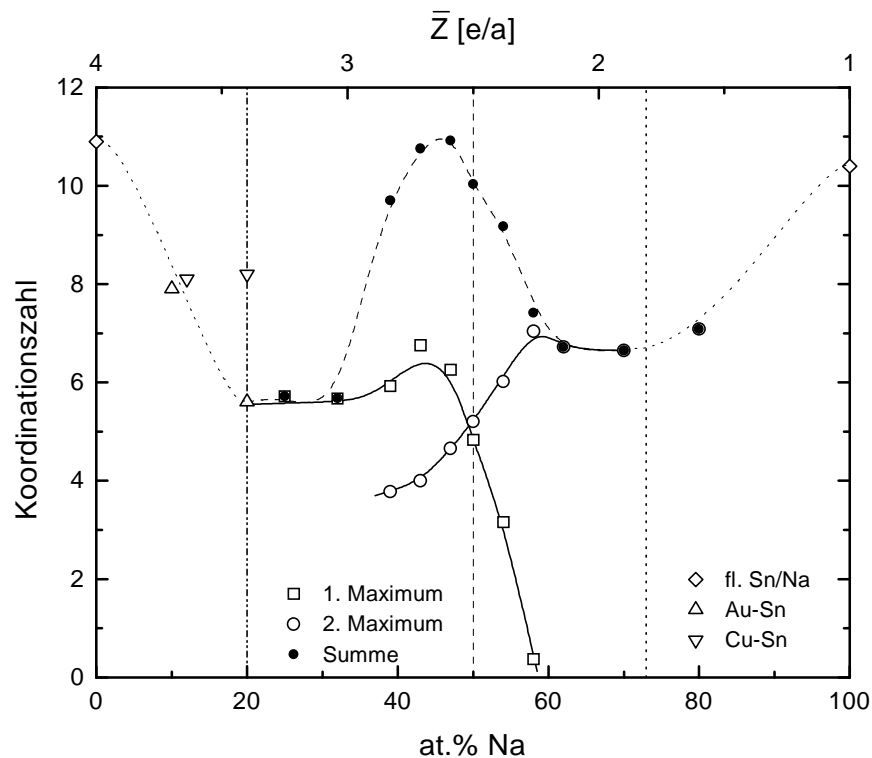


Abbildung 5.20: Koordinationszahlen aus der RDF. Sie sind getrennt für das erste und zweite Maximum, sowie deren Summe berechnet. Zusätzlich sind Werte von Cu-Sn und Au-Sn [55] und den flüssigen Randkomponenten [69] eingezeichnet.

### 5.1.8 Abschließende Zusammenfassung der Strukturuntersuchung

Amorphe Na-Sn-Legierungen sind in zwei unterschiedlichen Phasen nach Hume-Rothery bzw. Peierls elektronisch stabilisiert. In einem kleinen Überlappungsbereich koexistieren beide.

In Phase I ( $0 \leq x \leq 50$ ) können die Atome nur in den Friedelminima liegen, wenn die Na-Atome kleiner werden. Dazu gibt das Na sein äußeres Elektron ab und verringert dadurch seinen Ionenradius auf etwa 75% des Atomradius. Gemessen an der normalen Dichte des reinen Na ergibt sich eine Dichteanomalie um bis zu 50%. Der zweite Peak in  $S(K)$  bei  $K_{P2}$  verschiebt parallel zu  $2k_F$  und ist damit der elektronisch induzierte. Die Koordinationszahlen liegen hier zwischen 5.5 und 6 Atomen.

Die Phase II ( $60 \leq x \leq 73$ ) wird ohne die Verkleinerung der Na-Atome elektronisch stabilisiert, es ist keine Dichteanomalie mehr zu beobachten. Das Verhalten kann im Bild der EM-PE-Legierungen verstanden werden. Die Atome liegen in einer anderen Hume-Rothery-Phase vor als für  $0 \leq x \leq 50$ . Der elektronisch induzierte Peak ist hier der Erste bei  $K_{P1}$ . In dieser Phase tritt in  $S(K)$  ein Prepeak bei kleinen Streuvektoren auf. Der Prepeak taucht zum ersten Mal für  $x = 39$  auf und zeigt damit, daß bereits ab dieser Konzentration die Phase II neben der Phase I existiert. Die Koordinationszahl beträgt in Phase II ca. 7 Atome.

Im mittleren Überlappungsbereich zwischen 50 und 60 at.% Na werden die Atome von einer Phase in die andere „umverteilt“, die Positionen zwischen den Friedelminima werden scheinbar besetzt. Das erste Maximum in  $G(r)$  ist durch die Koexistenz der beiden Phasen in zwei Abstände aufgespalten.

Der Prepeak gehört zur Phase II. Die Ursache für die Existenz des Prepeaks kann durch drei Modelle beschrieben werden:

1. Lokale Nahordnung wie im Kristall: nach Abbildung 5.11 zeigt die amorphe Probe etwa bei kristallinen Reflexen den Prepeak.
2. Phasenseparation: das Na hat als nächsten Nachbarn wieder Na und befindet sich in einer Sn-reichen Matrix. Der Abstand zwischen den Na-Clustern ergibt den Prepeak.
3. Lokal unterschiedliche Umgebung: die Atome koexistieren in mehreren unterschiedlichen Konfigurationen nebeneinander. Der Abstand zwischen gleichen Bereichen ergibt den Prepeak.

## 5.2 Elektrischer Widerstand

Für die Diskussion des elektrischen Widerstands ungeordneter Systeme kann der Faber-Ziman-Formalismus [93, 94] herangezogen werden. Dieser beruht auf der Beschreibung elektronischer Transporteigenschaften durch die Boltzmann-Gleichung. Die Ionen wirken dabei durch ihr Pseudopotential auf die annähernd freien Leitungselektronen (NFE). Der Ioneneinfluß auf die Elektronen kann im Rahmen der Störungstheorie berechnet werden. Das Modell basiert auf der schwachen (quasi-)elastischen Streuung der Elektronen an den Atomen. In der einfachsten Darstellung verknüpft die Ziman-Formel den spezifischen elektrischen Widerstand  $\rho_Z$  mit dem totalen Strukturfaktor  $S(K)$ :

$$\rho_Z \propto \int_0^{2k_F} |v(K)|^2 S(K) K^3 dK .$$

$v(K)$  ist die Fouriertransformierte des effektiven Pseudopotentials. In nichtperiodischen Materialien wird  $\rho_Z$  immer dann durch „diffuse“ Umklappstreuung ( $2k_F$ -Streuung) bestimmt, wenn  $2k_F$  in einem Peak in  $S(K)$  liegt.

Durch die Wichtung mit dem Faktor  $K^3$  hängt  $\rho_Z$  besonders stark von  $S(2k_F)$  und  $v(2k_F)$ , also den Werten an der Obergrenze des Integrals, ab. Damit sind große  $\rho_Z$  zu erwarten, wenn diese beiden Werte groß sind. Dies ist besonders dann erfüllt, wenn ein Peak in  $S(K)$  bei  $2k_F$  liegt, d.h. wenn  $K_{pe}$  etwa  $2k_F$  ist.

Auch die Temperaturabhängigkeit von  $\rho_Z$  wird durch die relative Lage von  $2k_F$  bzgl.  $K_{pe}$  bestimmt. In Abbildung 5.21 ist  $S(K)$  für ein flüssiges oder amorphes Metall und seine Temperaturabhängigkeit für verschiedene  $2k_F$  sehr vereinfacht dargestellt [95].

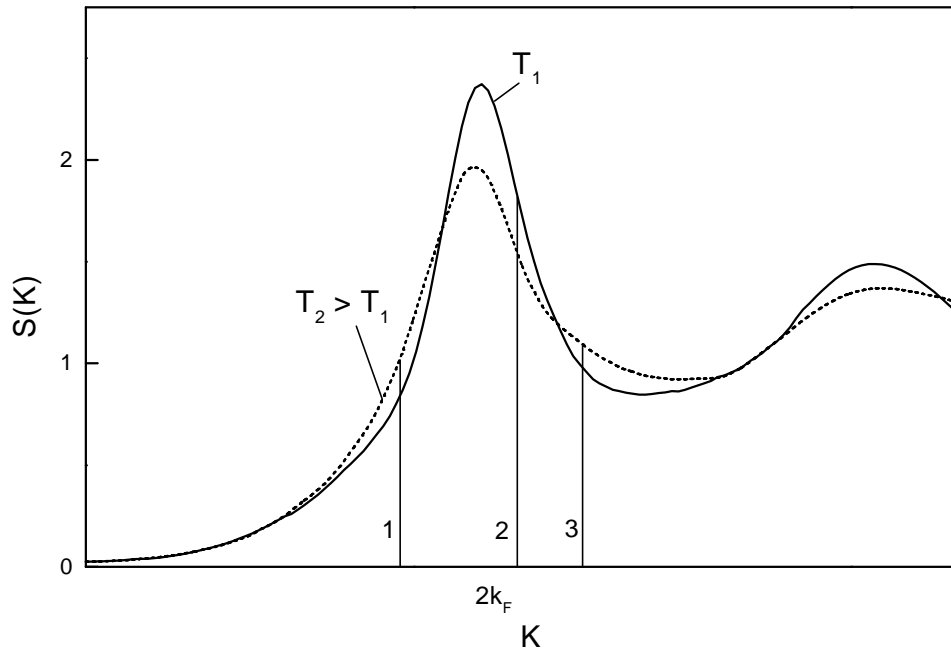


Abbildung 5.21:  $S(K)$  für ein flüssiges oder amorphes Metall bei verschiedenen Temperaturen und drei verschiedenen  $2k_F$  [95].

Für die Positionen 1 und 3 in Abbildung 5.21 ergibt sich ein positiver Temperaturkoeffizient  $dp/dT$ , weil  $S(2k_F)$  bei der höheren Temperatur größer ist, für Position 2 ein negativer.

Die experimentelle Bestimmung von  $\rho$  erfordert die Kenntnis der Schichtdicke  $d$ . Da erst im Verlauf der vorliegenden Arbeit ein zur *in-situ*-Messung von  $d$  notwendiger Schwingquarz eingebaut wurde (Kapitel 3), gibt es einige Proben, bei denen  $\rho$  nicht bestimmt werden konnte. Deshalb werden in den folgenden Kapiteln zur besseren Vergleichbarkeit die Widerstände auf ihren Aufdampfwert ( $R(T)/R(4.2K)$ ) normiert. In Kapitel 5.2.4 wird dann  $\rho$  für die Proben mit gemessener Schichtdicke diskutiert.

### 5.2.1 Tempverhalten des elektrischen Widerstands

In diesem Abschnitt wird das Tempverhalten von  $a\text{-Na}_x\text{Sn}_{100-x}$  anhand des elektrischen Widerstands diskutiert. Über den gesamten Konzentrationsbereich gibt es zwei unterschiedliche, für den jeweiligen Legierungsbereich charakteristische Widerstandsverläufe. Zunächst wird das typische Tempverhalten für Legierungen mit  $x < 40$  an  $\text{Na}_{25}\text{Sn}_{75}$  diskutiert (Abbildung 5.22).

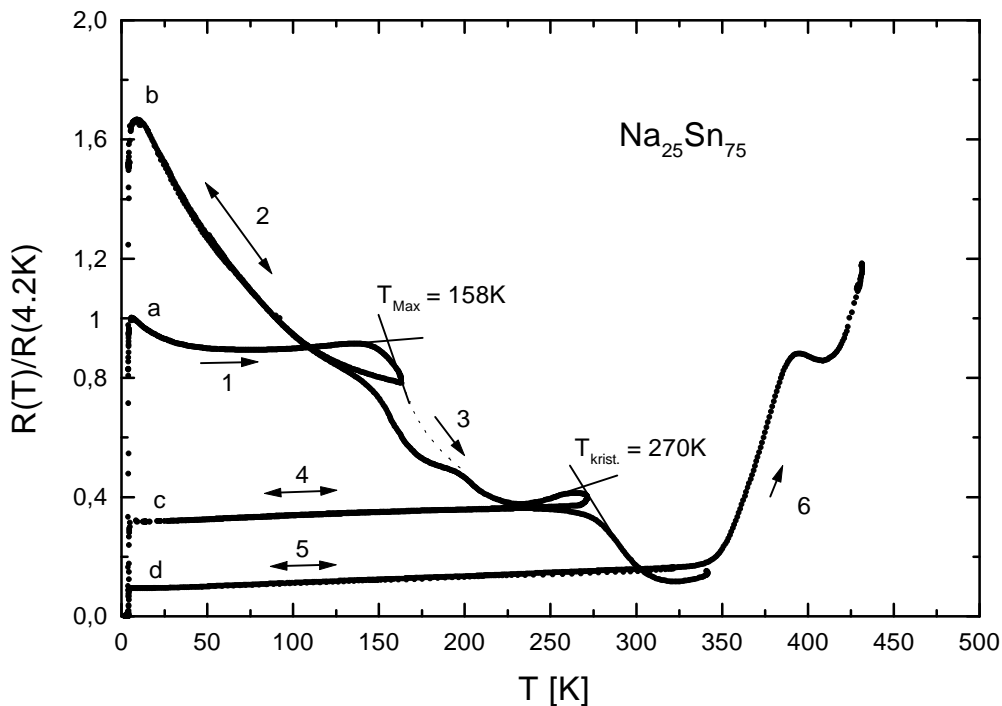


Abbildung 5.22:  $R(T)/R(4.2K)$  von  $\text{Na}_{25}\text{Sn}_{75}$ . Die einfachen Pfeile an den Kurven zeigen die irreversiblen, die Doppelpfeile die reversiblen Widerstandsänderungen. Die Buchstaben zeigen an, wo Beugungsaufnahmen bei  $T = 4.2K$  durchgeführt wurden. Die Zahlen geben die zeitliche Abfolge der Temperstufen an. Die Temperaturen des Widerstandsmaximums  $T_{Max}$  und der Kristallisation  $T_{krist.}$  wurden mit der Tangentenmethode bestimmt.

Die Schicht hatte nach dem Aufdampfen einen relativ hohen Widerstand, bei (a) entstand die erste Beugungsaufnahme (Kapitel 5.1). Die Probe war amorph. Beim Abkühlen unterhalb

$T = 4.2\text{K}$  tritt bei Proben mit  $x < 50$  Supraleitung auf (Kapitel 5.2.6). Beim anschließenden Tempern läuft  $R(T)$  zunächst durch ein Minimum (1). Die Temperatur, bei der  $R(T)$  dann stark abfällt (siehe graphische Ermittlung dieser Temperatur durch die Tangentenmethode in Abbildung 5.22) wird im Folgenden als  $T_{\text{Max}}$  definiert. Nach Überschreiten des Maximums wurde die Probe wieder eingekühlt (2). Dabei war ein stark negatives  $dR(T)/dT$  zu beobachten. Die Elektronenbeugung bei  $4.2\text{K}$  zeigte, daß die Probe noch immer amorph war (b).

Das Tempern über  $T = 160\text{K}$  (3) zeigt einen starken Abfall von  $R(T)$  bis zur eigentlichen Kristallisation bei  $T_{\text{krist.}} \approx 270\text{K}$ . Beim Wiedereinkühlen ist ein leicht positives  $dR(T)/dT$  zu erkennen (4). Die Kristallisation konnte durch Beugungsaufnahmen bei (c) und (d) bestätigt werden. Für  $T > 350\text{K}$  steigt der Widerstand stark an, wahrscheinlich wurde die Probe durch zu hohe Temperaturen zerstört (Abdampfen, Oxidation). Beugungsmessungen in diesem Bereich zeigten nur noch eine sehr schwache Struktur, die hauptsächlich durch das amorphe C-Substrat bestimmt war.

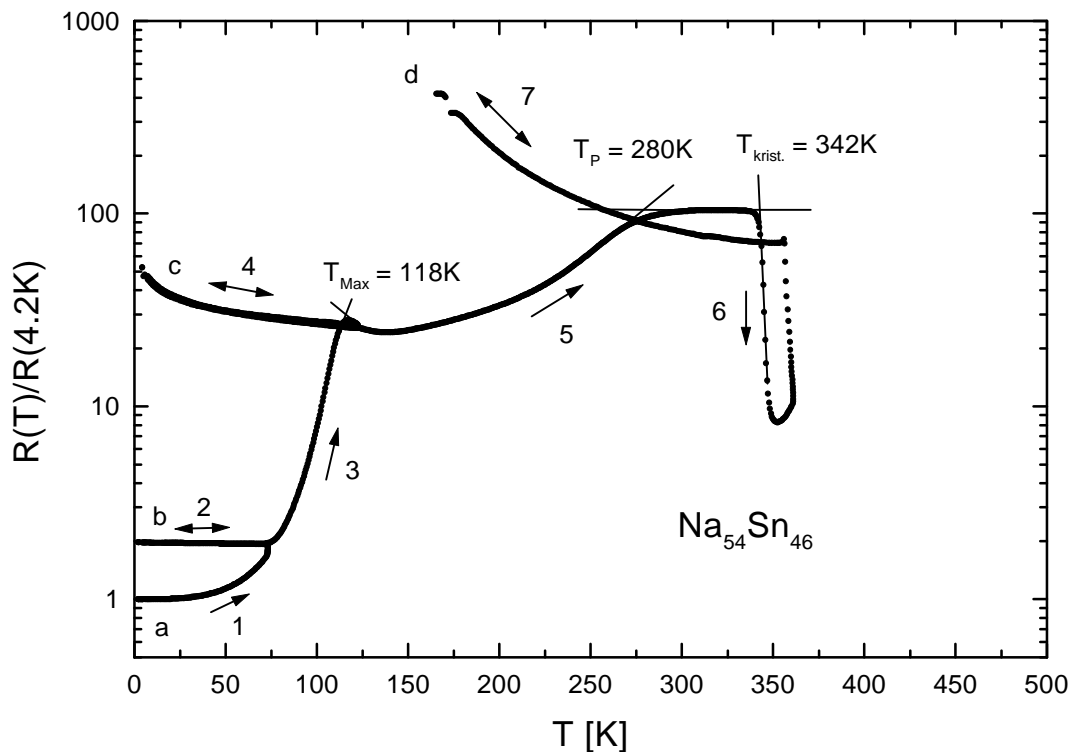


Abbildung 5.23:  $R(T)/R(4.2\text{K})$  von  $\text{Na}_{54}\text{Sn}_{46}$ . Die y-Achse ist logarithmisch.

Für das Tempverhalten von Proben mit  $40 \leq x \leq 70$  ist der in Abbildung 5.23 dargestellte Widerstandsverlauf von  $\text{Na}_{54}\text{Sn}_{46}$  typisch. In diesem Bereich, insbesondere bei  $x = 50$ , treten die stärksten Widerstandsänderungen auf. Die Legierungen zeigen einen bereits bei tiefen Temperaturen beginnenden sehr starken Widerstandsanstieg (1). Nach  $T_{\text{an}} = 70\text{K}$  wurden die Proben wieder eingekühlt (2) und durch Beugung erneut untersucht (b). Es traten im Rahmen der Meßgenauigkeit nur sehr geringe Änderungen in  $S(K)$  und  $G(r)$  auf (Kapitel 5.1). Auch hier geht  $R(T)$  bei weiterem Anlassen über ein Maximum (3). Dabei ändert sich  $R(T)$  bis zum Erreichen dieses Maximums um bis zu einem Faktor  $10^4$  (für  $\text{Na}_{50}\text{Sn}_{50}$ ). Beim Wiedereinkühlen steigt  $R(T)$  im Tieftemperaturbereich stark an (4). Für  $\text{Na}_{50}\text{Sn}_{50}$  wurde der



Widerstand so groß ( $R > 10^8 \Omega$ ), daß er mit den zur Verfügung stehenden Meßgeräten nicht mehr bestimmt werden konnte. Abbildung 5.24 zeigt die Leitfähigkeit  $\sigma$  dieser Probe nach  $T_{an} = 130K$ . Die gestrichelte Linie gibt die Meßgrenze an. Die Extrapolation der Leitfähigkeit zu  $T = 0$  ist durch die Gerade angedeutet: Die Probe ist eindeutig isolierend.

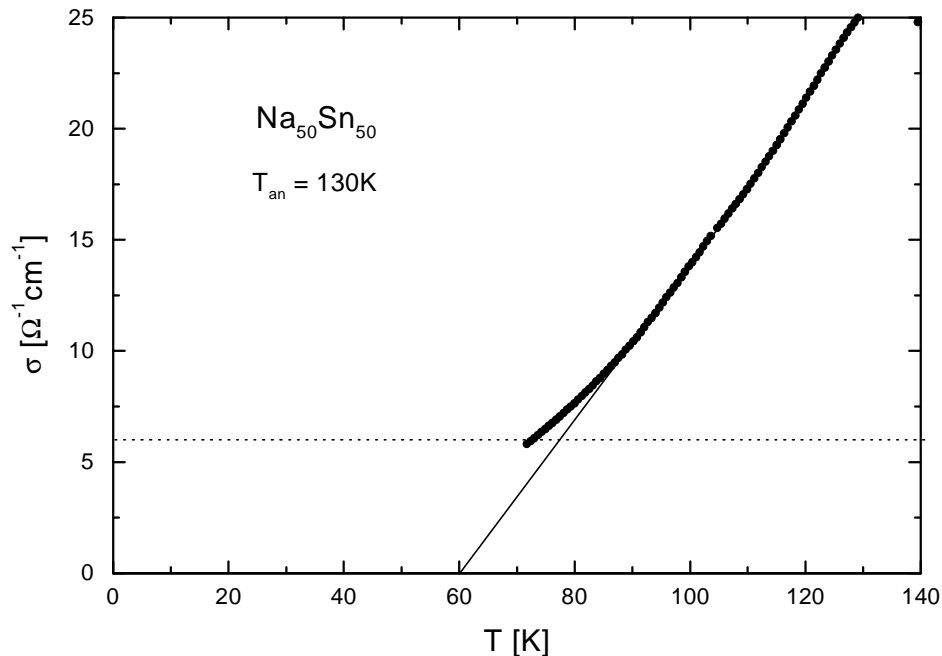


Abbildung 5.24:  $\sigma(T)$  von  $Na_{50}Sn_{50}$ . Die gestrichelte Linie gibt die Meßgrenze für  $\sigma$  an. Die Gerade deutet den Verlauf des Kurvenasts ohne den begrenzten Meßbereich an.

Nach diesem Temperschnitt wurde eine Elektronenbeugungsaufnahme bei  $T = 4.2K$  durchgeführt (c). Die Probe war immer noch amorph. Nach weiterem Anlassen der Probe (5) tritt bei  $T_P = 280K$  ein Plateaubereich auf, in dem  $R(T)$  nahezu konstant bleibt. Bei der Kristallisationstemperatur  $T_{krist.}$  fällt der Widerstand dann stark ab (6). Die Beugungsaufnahme bei (d) zeigt deutlich polykristalline Struktur. Beim anschließenden Aufwärmen setzt  $R(T)$  den bereits kurz nach der Kristallisation begonnenen steilen Anstieg bis zur vollständigen Zerstörung der Probe fort (nicht dargestellt).

$Na_{80}Sn_{20}$  war nach dem Aufdampfen feinkristallin. Dies wird durch den Widerstandsverlauf deutlich:  $R(T)$  zeigt keine großen Änderungen mit der Temperatur. Die reversiblen Kurvenäste von  $R(T)$  zeigen einen für alle Anlaßstufen sehr ähnlichen, leicht positiven Temperaturkoeffizienten. Der Übergang in eine polykristalline Phase und die Zerstörung der Probe vollzieht sich bei relativ niedrigen Temperaturen.

In den dargestellten Konzentrationsbereichen gibt es in  $R(T)$  drei für jede Legierung charakteristische Temperaturen, die in Kapitel 5.2.5 zusammenfassend diskutiert werden:

- Maximumtemperatur  $50K < T_{Max} < 205K$  für alle Konzentrationen
- Plateautemperatur  $230K < T_P < 335K$  für  $39 \leq x \leq 70$
- Kristallisationstemperatur  $95K < T_{krist.} < 350K$  für alle Konzentrationen

### 5.2.2 Irreversible Widerstandsänderung

Einen Überblick über das irreversible Widerstandsverhalten aller gemessenen Legierungen unmittelbar nach dem Aufdampfen zeigt Abbildung 5.25. Alle Proben sind auf ihren Widerstand nach dem Aufdampfen ( $R(4.2\text{K})$ ) normiert. Im linken Bild sind Konzentrationen  $x \leq 50$  dargestellt, im rechten  $x \geq 50$ . Die Heizrate war konstant und betrug  $2\text{K/min}$ .

Für  $x \leq 50$  ist das Verhalten kontinuierlich: vom flachen Widerstandsanstieg bei Proben mit wenig Na geht es kontinuierlich bis zum bereits bei niedrigen Temperaturen beginnenden steilen Anstieg der Probe mit  $x = 50$ . Für  $x \geq 50$  wird  $R(T)$  mit steigendem Na-Gehalt immer flacher und der Anstieg beginnt bei immer höheren Temperaturen.  $\text{Na}_{80}\text{Sn}_{20}$  zeigt überhaupt keinen Anstieg mehr,  $R(T)$  fällt durch die Feinkristallinität der Probe mit steigender Temperatur ab. Reines Na war nach dem Aufdampfen bereits polykristallin, was den zu den übrigen Proben unterschiedlichen Verlauf erklärt.  $\text{Na}_{50}\text{Sn}_{50}$  ist in beiden Teilbildern eingezeichnet und zeigt von allen Proben den steilsten Anstieg, der auch bei der niedrigsten Temperatur beginnt.

Nach den Kapiteln 5.1.1 und 5.1.6 liegt für  $x \approx 50$  ein Peak im Strukturfaktor sehr nahe bei  $2k_F$ . Dies verursacht starke Anomalien im elektronischen Transport, es entsteht ein Pseudogap bei  $E_F$  in der DOS. Durch Tempern steigt der Peak im äquiatomaren Konzentrationsbereich am stärksten an, was zu einem Gap bei  $E_F$  führt: Das System macht einen Metall-Isolator-Übergang. Es ist anzunehmen, daß der extrem hohe Widerstand eine Eigenschaft von Phase I an ihrem äußersten Rand zum Na hin ist. Der zunehmende Anteil von Phase II baut den Widerstand dann wieder ab.

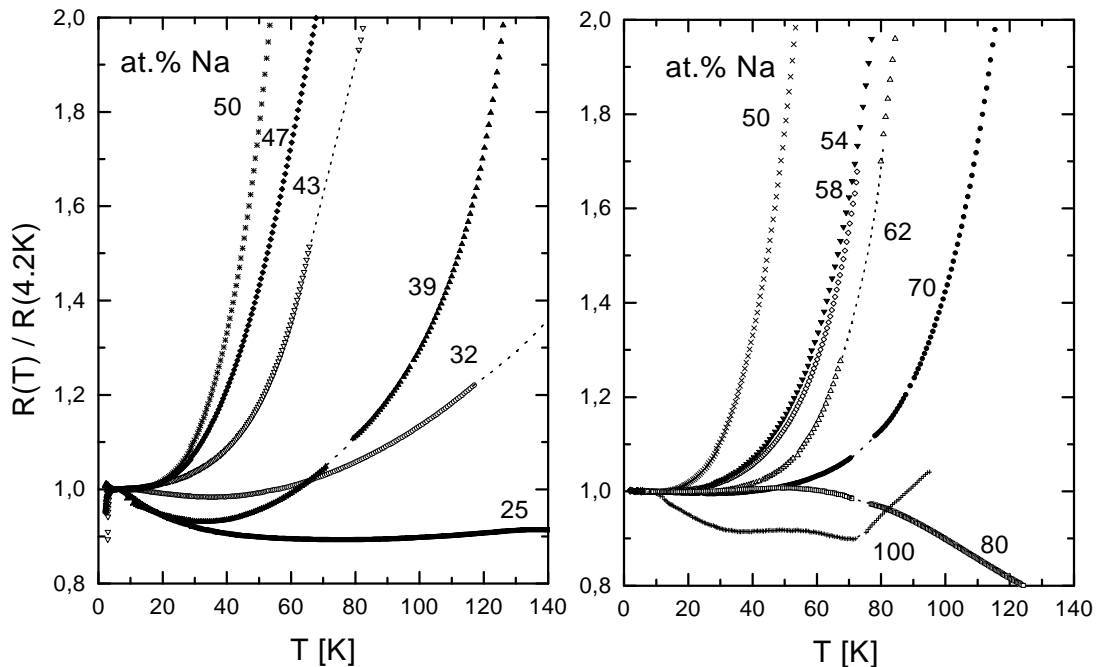


Abbildung 5.25: Irreversibles  $R(T)/R(4.2\text{K})$  aller Na-Sn-Proben. Links  $x \leq 50$ , rechts  $x \geq 50$ .

### 5.2.3 Reversible Widerstandsänderung

Nach  $T_{an} = 70\text{K}$  und  $T_{an} = 130\text{K}$  wurde bei nahezu allen Proben das reversible Tieftemperaturverhalten gemessen. In Abbildung 5.26 ist dies für  $T_{an} = 130\text{K}$  für  $x \leq 50$  links und für  $x \geq 50$  rechts dargestellt. Die Widerstände sind bei  $T = 125\text{K}$  auf 1 normiert. Für  $T_{an} = 70\text{K}$  ergibt sich prinzipiell das gleiche, etwas schwächer ausgeprägte Verhalten.

Zwischen Sn und  $\text{Na}_{43}\text{Sn}_{57}$  wird der negative Temperaturkoeffizient  $dR(T)/dT$  mit steigendem  $x$  zunächst schwächer. Ab  $x = 43$  steigt  $dR(T)/dT$  wieder an. Bei noch höheren Na-Anteilen (rechtes Bild) ergibt sich ein kontinuierlicher Übergang bis zu einem positiven  $dR(T)/dT$  bei den kristallinen Proben mit  $x \geq 80$ .

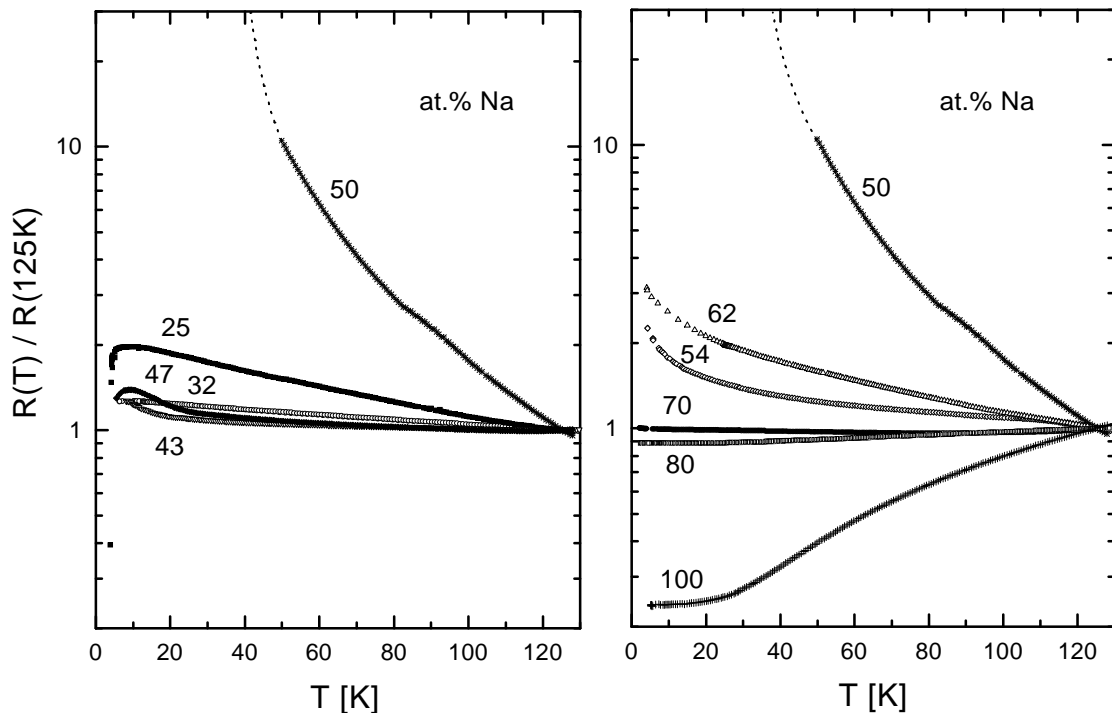


Abbildung 5.26:  $R(T)/R(125\text{K})$  im reversiblen Temperaturbereich nach  $T_{an} = 130\text{K}$ . Die y-Achse ist logarithmisch.

Abbildung 5.27 zeigt den reduzierten Temperaturkoeffizienten  $1/R \cdot dR(T)/dT$  für alle Proben bei  $T = 5\text{K}$  für verschiedene Anlaßstufen. Nach dem Anlassen auf  $T_{an} = 7\text{K}$  ist  $1/R \cdot dR(T)/dT$  positiv, aber sehr klein. Die Werte für diese Anlaßstufe wurden mit einem Faktor 200 multipliziert, um sie in der Abbildung darstellen zu können. Die weiteren Anlaßstufen  $T_{an} = 70\text{K}$  und  $T_{an} = 130\text{K}$  zeigen dann starke Veränderungen von  $1/R \cdot dR(T)/dT$  zu großen negativen Werten. Bei  $x = 50$  sind die größten Änderungen zu erkennen, für  $T_{an} = 130\text{K}$  ist  $\text{Na}_{50}\text{Sn}_{50}$  isolierend.

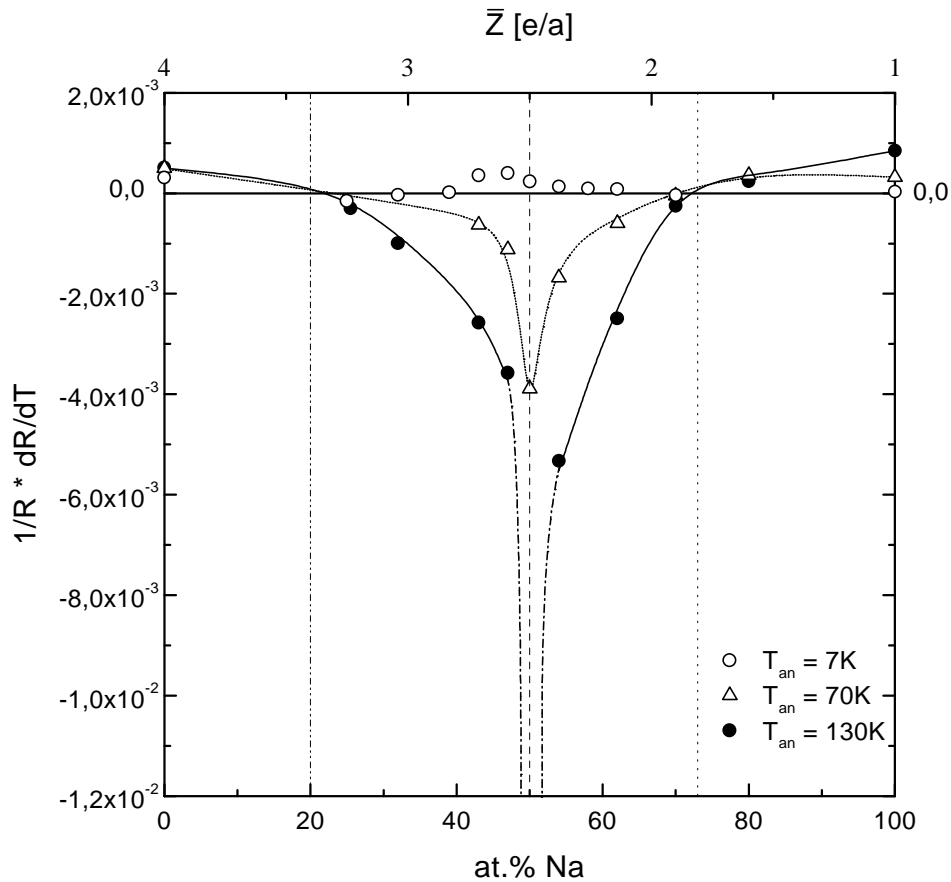


Abbildung 5.27:  $1/R \cdot dR(T)/dT$  für die verschiedenen Anlaßstufen bei  $T = 5K$ . Die Werte für  $T_{an} = 7K$  sind zur Verdeutlichung mit einem Faktor 200 multipliziert.

### 5.2.4 Spezifischer Widerstand

In Abbildung 5.28 ist  $\rho$  nach dem Aufdampfen und beim ersten Erreichen von  $T = 70K$  und  $T = 130K$  halblogarithmisch über der Na-Konzentration aufgetragen. Zusätzlich ist fl-Na-Sn knapp oberhalb der Liquidustemperatur eingezeichnet [14].

Direkt nach dem Aufdampfen zeigt sich für  $\rho$  folgendes Bild: die beiden reinen Elemente Na und Sn haben die für diese Elemente typischen niedrigen metallischen Widerstände.  $\rho$  der amorphen Proben mit  $x \approx 30$  und  $x \approx 60$  ist gegenüber den dazwischen liegenden Konzentrationen erhöht. Eine Betrachtung von  $S(K)$  dieser Proben zeigt in den Abbildungen 5.18 und 5.19 ein hohes  $S(2k_F)$ . Nach dem Modell von Ziman [93, 94] folgt daraus ein hohes  $\rho$ . Für  $x \approx 50$  zeigt  $\rho$  bei tiefen Temperaturen zunächst nur ein kleines Zwischenmaximum. Hier ist nach Abbildung 5.19 ein Plateaubereich in  $S(2k_F)$ .

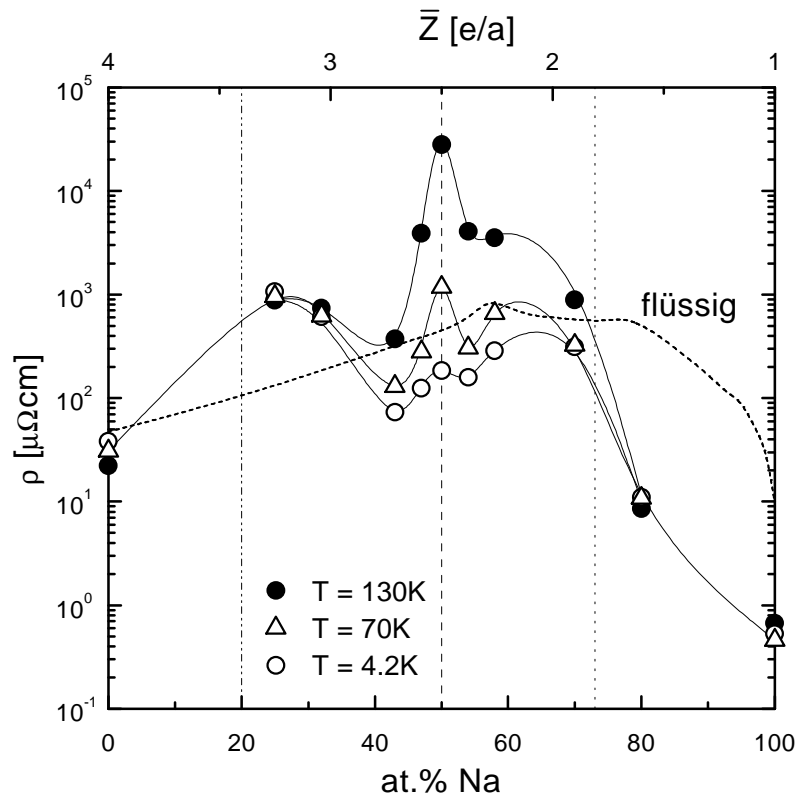


Abbildung 5.28: Spezifischer Widerstand von a-Na-Sn bei verschiedenen Temperaturen. Die gestrichelte Linie zeigt zum Vergleich die im flüssigen Zustand knapp oberhalb der Liquidustemperatur gemessenen spezifischen Widerstände [14]. Die y-Achse ist logarithmisch.

Mit steigender Temperatur zeigt  $\text{Na}_{50}\text{Sn}_{50}$  jedoch die größte Zunahme von  $\rho$ . Bei  $T = 130\text{K}$  wird der weitaus größte spezifische Widerstand des gesamten untersuchten Systems erreicht; diese Probe ist nach den Kapiteln 5.2.1 und 5.2.3 isolierend, es zeigt sich der bereits erwähnte Metall-Isolator-Übergang.

Die amorphen Legierungen zeigen vor dem Tempern ein kleineres  $\rho$ , als die flüssigen Proben. Erst durch Tempern übersteigen die Widerstände im Amorphen die des Flüssigen erheblich. Dies kann durch die in den getemperten amorphen Proben höheren Peaks im Strukturfaktor erklärt werden.

Bei der Legierung mit  $\bar{Z} = 1.8e/a$  fällt ebenfalls ein Peak in  $S(K)$  mit  $2k_F$  zusammen. Hier ist das Verhalten des elektrischen Widerstands in a-Na-Sn dem in EM-PE-Legierungen vergleichbar, und es ergibt sich ein Pseudogap bei  $E_F$  in der elektronischen Zustandsdichte. Die Legierung wird ein schlechtes Metall. Beim Tempern steigt der Widerstand an, aber nicht so stark wie bei  $\text{Na}_{50}\text{Sn}_{50}$ . Nach Abbildung 5.19 steigt auch hier  $S(2k_F)$  an.

### 5.2.5 Charakteristische Temperaturen des elektrischen Widerstands

Nach Kapitel 5.2.1 gibt es in allen Legierungen charakteristische Temperaturen im Widerstandsverlauf. In Abbildung 5.29 sind diese für alle Legierungen über der Na-Konzentration aufgetragen und im Anhang A in Tabelle 2 zusammengefaßt. Wie bereits oben erwähnt war für amorphe Legierungen mit  $x \geq 58$  die Kristallisation in den Beugungsaufnahmen nicht nachzuweisen. Die eingezeichneten Kristallisationstemperaturen wurden aus dem Abfall des elektrischen Widerstands bestimmt.

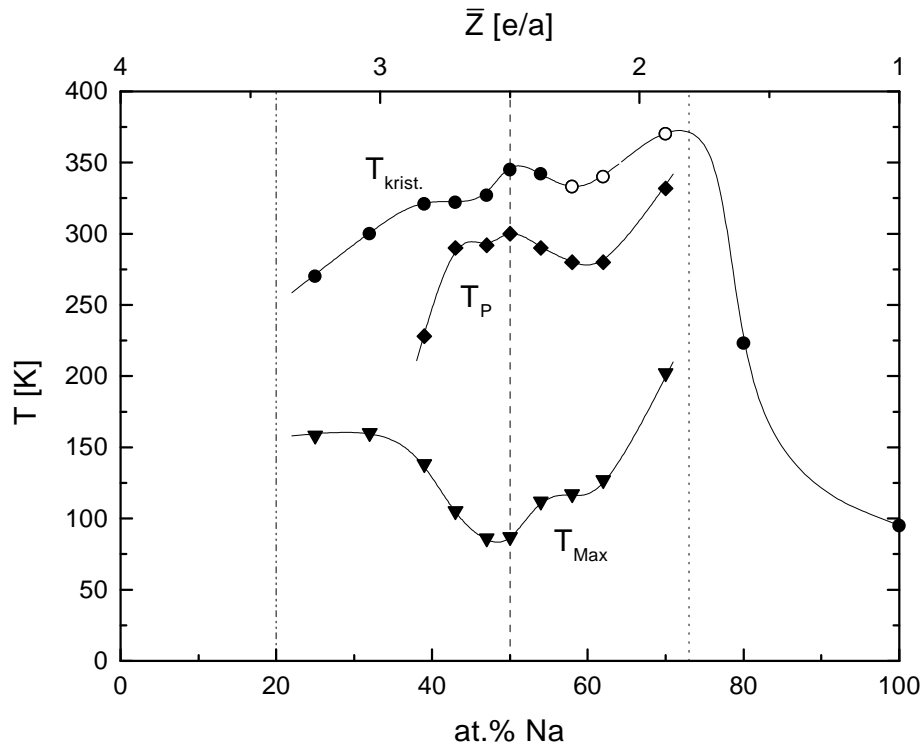


Abbildung 5.29: Charakteristische Temperaturen ( $T_{Max}$ : Maximum,  $T_P$ : Plateaubereich und  $T_{krist.}$ : Kristallisation) aller Na-Sn-Proben. Für  $x \geq 58$  konnte die Kristallisation nur im elektrischen Widerstand beobachtet werden (offene Symbole).

Die charakteristischen Temperaturen in Abbildung 5.29 können jetzt mit dem in Kapitel 5.1 diskutierten Verhalten der atomaren Struktur und des oben diskutierten elektrischen Widerstands verschiedenen Phasen zugeordnet werden:

- $T_{Max}$  beschreibt den Übergang von rein metallischem zu eher nichtmetallischem Verhalten; im mittleren Konzentrationsbereich zeigt sich ein Metall-Isolator-Übergang, der mit diesem Maximum abgeschlossen ist. Die Proben um  $\bar{Z} = 1.8e/a$  zeigen eine stabile metallische Phase.
- Das nur im mittleren Konzentrationsbereich auftretende  $T_P$  kennzeichnet den Abschluß der in Kapitel 5.1.3 gezeigten Verschiebung der Atome in die jeweiligen Friedelminima der beiden Phasen.
- $T_{krist.}$  charakterisiert den Übergang von der amorphen in die kristalline Phase. Hier sind die Proben um  $\bar{Z} = 1.8e/a$  wieder am stabilsten.

Aus diesen Betrachtungen können die in Kapitel 5.1 gewonnen Ergebnisse der zwei elektronisch stabilisierten Phasen weiter ausgeführt werden:

- Für  $\text{Na}_{20}\text{Sn}_{80}$  bis  $\text{Na}_{50}\text{Sn}_{50}$  ergibt sich durch die Lage eines Strukturpeaks bei  $2k_F$  ein Gap bei  $E_F$  in der DOS. Dies führt zu einem Metall-Isolator-Übergang am Na-reichen Rand von Phase I nach dem Tempern.
- Die Legierungen zwischen  $\text{Na}_{60}\text{Sn}_{40}$  und  $\text{Na}_{73}\text{Sn}_{27}$  sind durch die Bildung eines Pseudogaps in der DOS ein schlechtes Metall. Wiederum hat die Legierung am Na-reichen Rand, jetzt von Phase II, wie die EM-PE-Legierungen den höchsten Widerstand.

### 5.2.6 Supraleitung

Für  $x < 50$  tritt Supraleitung auf. Abbildung 5.30 zeigt am Beispiel  $\text{Na}_{25}\text{Sn}_{75}$  das typische  $R(T)$  beim Phasenübergang vom normal in den supraleitenden Zustand für verschiedene Temperstufen. Die Übergangstemperaturen  $T_c$  der frisch aufgedampften Proben sind im Anhang A in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die dargestellte Probe ist nach den Anlaßstufen (a) und (b) noch amorph, nach  $T_{an} = 275\text{K}$  (c) ist sie polykristallin. Ein Ansteigen von  $T_c$  nach jeder Temperstufe ist bei allen gemessenen Legierungen zu erkennen. Die Übergänge erfolgen für alle Proben und deren Anlaßstufen sehr scharf, was auf homogene Proben schließen läßt.

Einen Überblick über die  $T_c$  aller untersuchten, supraleitenden Proben gibt Abbildung 5.31, zusätzlich sind die von [28] und [29] gemessenen  $T_c$  von a-Na-Sn eingezeichnet. Die Messungen von [29] stimmen sehr gut mit den in dieser Arbeit gefundenen Ergebnissen überein. Die  $T_c$  in [29] und in dieser Arbeit stimmen nicht mit den in [28] gemessenen überein. Die erhebliche Diskrepanz kann durch die unterschiedlichen Präparationsmethoden erklärt werden. Als weiterer Grund kann die große Unsicherheit in der Konzentrationsbestimmung in [28] angeführt werden.

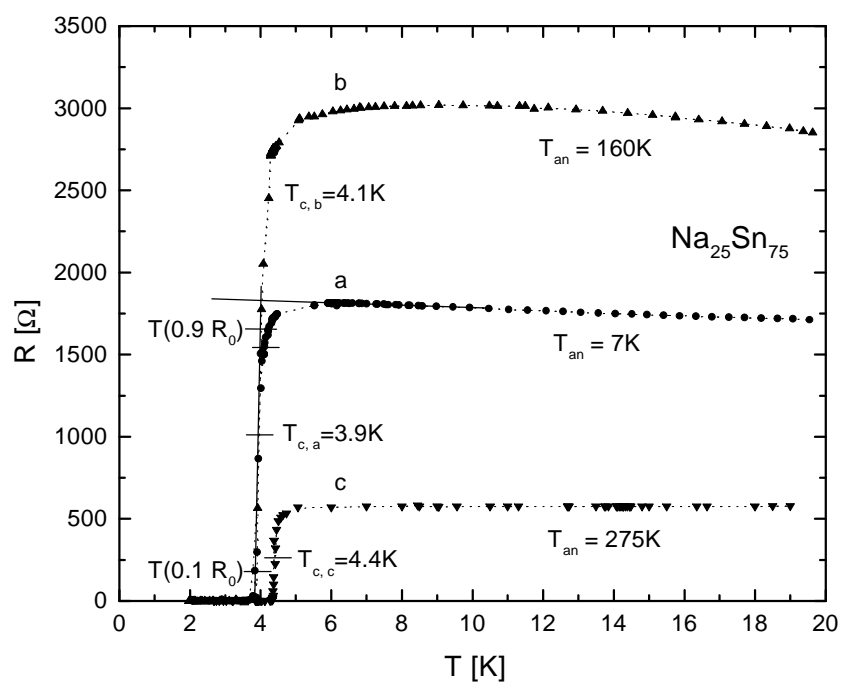


Abbildung 5.30: Übergänge vom normal- in den supraleitenden Zustand von  $\text{Na}_{25}\text{Sn}_{75}$  für verschiedene Anlaßstufen. Die Übergangstemperaturen  $T_c$  sind für die unterschiedlichen Anlaßstufen an den Kurven eingezeichnet.

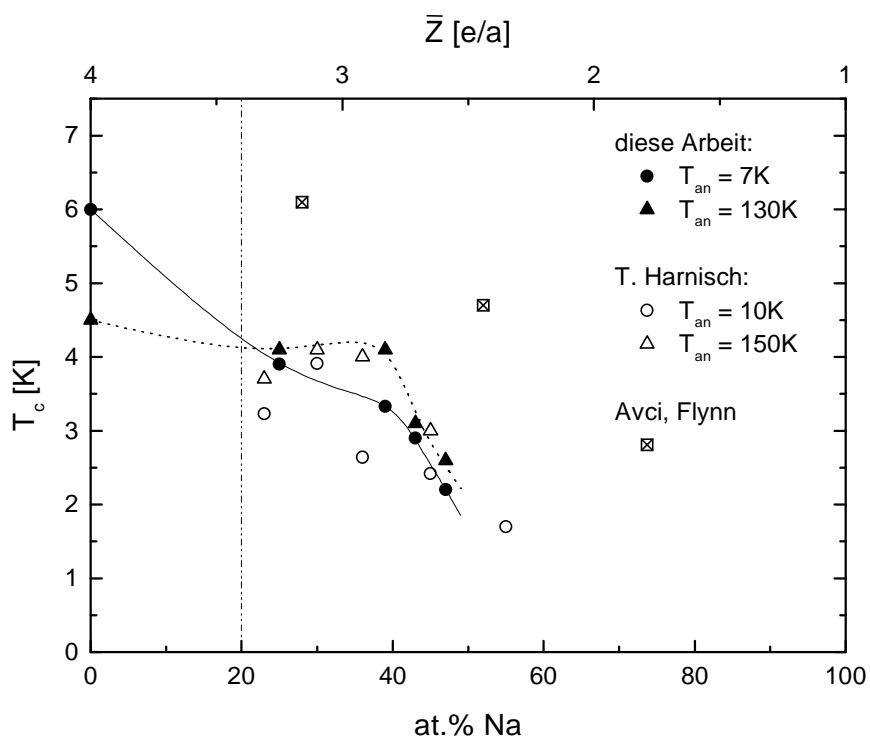


Abbildung 5.31:  $T_c$  der Proben mit supraleitendem Verhalten. Zusätzlich eingezeichnet ist  $T_c$  von a-Na-Sn aus [28] und [29].



## 6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Ultrahochvakuum-Anlage zur *in-situ* Elektronenbeugung in Transmission bei tiefen Temperaturen so modifiziert, daß Messungen der statischen atomaren Struktur und des elektrischen Widerstands von hochreaktiven  $\text{Na}_x\text{Sn}_{100-x}$ -Legierungen möglich waren. Dazu wurde eine vollständig unter Schutzgas bzw. UHV betriebene Probenpräparationsstrecke entwickelt. Somit konnten erstmals Strukturuntersuchungen an amorphem  $\text{Na}_x\text{Sn}_{100-x}$  durchgeführt werden.

Das wichtigste Ergebnis der Untersuchungen ist, daß amorphes Na-Sn, wie die Edelmetall-Polyvalentelement-Legierungen, ein Hume-Rothery- bzw. Peierls-System ist. Dazu verschiebt ein elektronisch induzierter Peak in  $S(K)$  parallel zum Durchmesser der Fermikugel  $2k_F$ . Die Atome liegen in den Minima der Friedeloszillationen des effektiven Paarpotentials. Im Gegensatz zu den bekannten EM-PE-Legierungen treten in a-Na-Sn aber zwei elektronisch stabilisierte Phasen auf.

Phase I liegt zwischen Sn und  $\text{Na}_{50}\text{Sn}_{50}$ . Um die Atome in die Friedelminima des effektiven Paarpotentials zu legen, wird das Na kleiner. Dazu gibt es sein äußeres Elektron ab, der Ionenradius wird dabei auf etwa 75% des Atomradius reduziert. Die Folge der Verkleinerung ist eine Anomalie in der Atomzahldichte. Die Dichte ist um bis zu 50% erhöht gegenüber einer mit konstanten Atomvolumina der Legierungspartner über den gesamten Konzentrationsbereich berechneten, was auch schon für kristalline und flüssige Systeme des Zintl-Typs beobachtet wurde. Der elektronisch induzierte Peak ist dabei der Zweite. Dieser Peak liegt sehr nahe bei  $2k_F$ . Dadurch ergibt sich ein Pseudogap in der elektronischen Zustandsdichte bei  $E_F$ . Bei  $\text{Na}_{50}\text{Sn}_{50}$  führt das Tempern zu einer Erhöhung der Strukturpeaks bei  $2k_F$  und das Material durchläuft einen Metall-Isolator-Übergang.

Für Legierungen zwischen  $\text{Na}_{60}\text{Sn}_{40}$  und  $\text{Na}_{73}\text{Sn}_{27}$  liegen die Atome wieder in den Friedelminima, in dieser Phase II aber so, wie es von den EM-PE-Legierungen bekannt ist: ohne Ladungstransfer und Dichteanomalie. Ab etwa 39 at.% Na taucht in  $S(K)$  ein Prepeak auf, der für  $60 < x \leq 70$  seine maximale Intensität hat. Dieser Prepeak wird der Phase II zugeschrieben und ergibt sich entweder aus einer Clusterung der Na-Atome, um eine wie im reinen Na vorhandene Nahordnung zu schaffen, oder aus einer Nahordnung wie in der zugehörigen kristallinen Phase. Der elektronisch induzierte Peak in  $S(K)$  ist im Falle von Phase II der erste bei  $K_{PI}$ . Bei einer effektiven Valenz  $\bar{Z} = 1.8e/a$  fällt dieser exakt mit  $2k_F$  zusammen. In der elektronischen Zustandsdichte tritt bei  $E_F$  ein Pseudogap auf, der elektrische Widerstand wird erhöht, und a-Na-Sn wird in diesem Konzentrationsbereich ein schlechtes Metall.

Zwischen 39 und 60 at.% Na koexistieren beide Phasen nebeneinander. Dies ist der Bereich der Umverteilung der Atome von einer zur anderen elektronisch stabilisierten Phase. In  $G(r)$  sind scheinbar auch die Positionen zwischen den Friedelminima besetzt. Die Koexistenz der beiden Phasen wird durch die Aufspaltung des Nächstnachbarabstandes in  $G(r)$  in zwei Maxima deutlich.

# Anhang A

## Tabellierte Ergebnisse

	$n_0^{exp} [\text{nm}^{-3}]$	$2k_F^{exp} [\text{nm}^{-1}]$	$K_{P1} [\text{nm}^{-1}]$	$K_{P2} [\text{nm}^{-1}]$	$K_{pp} [\text{nm}^{-1}]$
Na <sub>25</sub> Sn <sub>75</sub>	39.03	31.08	21.7	29.8	-
Na <sub>32</sub> Sn <sub>68</sub>	40.51	30.78	21.7	30.0	-
Na <sub>39</sub> Sn <sub>61</sub>	41.63	30.33	22.6	29.8	16.7
Na <sub>43</sub> Sn <sub>57</sub>	42.46	30.09	22.6	29.9	16.3
Na <sub>47</sub> Sn <sub>53</sub>	44.49	30.11	23.2	29.4	16.2
Na <sub>50</sub> Sn <sub>50</sub>	43.15	29.45	23.4	28.9	15.7
Na <sub>54</sub> Sn <sub>46</sub>	39.93	28.24	23.3	28.4	14.2
Na <sub>58</sub> Sn <sub>42</sub>	33.21	26.10	23.4	27.0	14.1
Na <sub>62</sub> Sn <sub>38</sub>	27.15	23.96	23.2	24.1	14.7
Na <sub>70</sub> Sn <sub>30</sub>	25.89	22.67	23.0	23.0	14.4
Na <sub>80</sub> Sn <sub>20</sub>	26.11	21.47	21.5	21.5	13.8

Tabelle 1: Die experimentell bestimmte mittlere Atomzahldichte  $n_0^{exp}$ , der Durchmesser der Fermikugel  $2k_F^{exp}$  und die Peakpositionen des ersten und zweiten Peaks bei  $K_{P1}$  und  $K_{P2}$ , sowie des Prepeaks bei  $K_{pp}$ .

	$T_c$ [K]	$T_{Max}$ [K]	$T_P$ [K]	$T_{krist}$ [K]	$\rho_{4K}$ [ $\mu\Omega\text{cm}$ ]
$\text{Na}_{25}\text{Sn}_{75}$	3.9	158	-	270	1067,7
$\text{Na}_{32}\text{Sn}_{68}$	-	160	-	300	605.3
$\text{Na}_{39}\text{Sn}_{61}$	3.3	138	228	321	-
$\text{Na}_{43}\text{Sn}_{57}$	2.9	105	290	322	72.7
$\text{Na}_{47}\text{Sn}_{53}$	2.2	86	292	327	124.5
$\text{Na}_{50}\text{Sn}_{50}$	-	87	300	345	183.6
$\text{Na}_{54}\text{Sn}_{46}$	-	112	290	342	158.3
$\text{Na}_{58}\text{Sn}_{42}$	-	117	280	333	287.1
$\text{Na}_{62}\text{Sn}_{38}$	-	127	280	340	-
$\text{Na}_{70}\text{Sn}_{30}$	-	202	332	370	309.8
$\text{Na}_{80}\text{Sn}_{20}$	-	-	-	223	11.0

Tabelle 2: Übergangstemperatur zur Supraleitung ( $T_c$ ), spezifischer Widerstand nach dem Aufdampfen ( $\rho_{4K}$ ) und die drei charakteristischen Temperaturen ( $T_{Max}$ ,  $T_P$ ,  $T_{krist}$ ) aus Kapitel 5.2.5.

# Literaturverzeichnis

- [1] W. Ostwald, Z. Phys. Chem. **22** (1897) 289
- [2] W. Buckel, R. Hilsch, Z. Phys. **138** (1954) 109
- [3] S. Steeb, S. Falch, P. Lamparter, Z. Metallk. **75** (1984) 599
- [4] P. Ziemann, Physica **127B** (1984) 354
- [5] M. van Allmen, Topics in Applied Physics **53**, in H. Beck, H. J. Günthrod (eds.), *Glassy Metals II*, p. 261 (1982)
- [6] H. W. Bergmann, B. L. Mordike, J. Mat. Sci. **16** (1981) 863
- [7] R. B. Schwarz, W. L. Johnson, Phys. Rev. Letters **51** (1983) 415
- [8] T. B. Massalski (ed.), *Binary Alloys Phase Diagrams*, 2<sup>nd</sup> Edition, Vol. 3, ASM International (1990)
- [9] R. E. March, D. P. Shoemaker, Acta crystallogr. **6** (1953) 197
- [10] W. Müller, K. Volk, Z. Naturf., **32b** (1977) 709
- [11] W. Müller, K. Volk, Z. Naturf., **33b** (1978) 275
- [12] E. Zintl, G. Woltersdorf, Z. Elektrochem. **41** (1935) 876
- [13] W. van der Lugt, J. Phys.: Condens Matter **8** (1996) 6115
- [14] C. van der Marel, A. B. van Oosten, W. Geertsma, W. van der Lugt, J. Phys. F: Met. Phys. **12** (1982) 2349
- [15] V. T. Nguyen, J. E. Enderby, Phil. Mag. **35** (1977) 1013
- [16] R. Xu, T. de Jonge, W. van der Lugt, Phys. Rev. **B45** (1992) 12788
- [17] J. R. Franz, F. Brouers and C. Holtzhey, J. Phys. F: Met. Phys. **10** (1980), 235
- [18] B. P. Alblas, W. van der Lugt, J. Dijkstra, W. Geertsma, C. van Dijk, J. Phys. F: Met. Phys. **13** (1983) 2465
- [19] H. T. J. Reijers, W. van der Lugt, C. van Dijk, M.-L. Saboungi, J. Phys.: Condens. Matter **1** (1989) 5229
- [20] D. L. Price, M.-L. Saboungi, G. A. de Wijs, W. van der Lugt, J. Non-Cryst. Solids **156-158** (1993) 34
- [21] R. Winter, O. Lichtweiß, C. Biermann, M.-L. Saboungi, R. L. McGreevy, W. S. Howells, J. Non-Cryst. Solids **205-207** (1996) 66
- [22] R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids* (Oxford University Press, Oxford, 1955)
- [23] W. Hume-Rothery, *The Structure of Metals and Alloys*, Institute of Metals, Monograph and Report Series No. 1, London (1936)
- [24] P. Häussler, F. Baumann, Physica **108B** (1981) 909

- [25] P. Häussler, Z. Phys. **B53** (1983) 15
- [26] V. Heine, D. Weaire: *Solid State Physics, Advances in Research and Applications*, eds. H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull (American Press, New York 1970) Vol. 24
- [27] P. Häussler, Phys. Rep. **222** (1992) 65
- [28] R. Avci, C. P. Flynn, Phys. Rev. **B19** (1979) 5967
- [29] T. Harnsich, Diplomarbeit, TU Chemnitz (1997)
- [30] E. Zintl, G. Woltersdorf, Z. Elektrochem. **41** (1935) 876
- [31] E. Zintl, W. Dullenkopf, Z. Phys. Chem. **B16** (1932) 195
- [32] E. Busmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **313** (1961) 90
- [33] W. Klemm, E. Busmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **319** (1963) 297
- [34] F. Springelkamp, R. A. de Groot, W. Geertsma, W. van der Lugt, F. M. Mueller, Phys. Rev. **B32** (1985) 2319
- [35] C. R. Brundle, N. A. Kuebler, M. B. Robin, H. Basch, Inorg. Chem. **11** (1972) 20
- [36] L.-S. Wang, B. Niu, Y. T. Lee, D. A. Shirley, E. Ghelichkhani, E. R. Grant, J. Chem. Phys. **93** (1990) 6318
- [37] W. Geertsma, J. Dijkstra, W. van der Lugt, J. Phys. F: Met. Phys. **14** (1984) 1833
- [38] W. Geertsma, J. Phys. C: Solid State Phys. **18** (1985) 2461
- [39] N. F. Mott, E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-crystalline Solids* (1979) Oxford: Clarendon
- [40] J. Hafner, W. Jank, Phys. Rev. **B44** (1991) 11662
- [41] G. A. de Wijs, G. Pastore, A. Selloni, W. van der Lugt, Europhys. Lett. **27** (1994) 667
- [42] R. Kaschner, M. Schöne, G. Seifert, G. Pastore, J. Phys.: Condens. Matter **8** (1996) L653
- [43] J. A. Meijer, C. van der Marel, P. Kuiper, W. van der Lugt, J. Phys.: Condens. Matter **1** (1989) 5283
- [44] R. Faichtein, U. Even, C. E. Krohn, J. C. Thompson, J. Phys. F: Met. Phys. **12** (1982) 633
- [45] R. W. James, *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays* vol.2 (1948) London: Bell
- [46] S. Steeb, R. Hezel, Z. Metallk. **57** (1966) 374
- [47] J. P. Gabathuler, S. Steeb, Z. Naturf. **a34** (1979) 1314
- [48] M. Stolz, O. Lichtweiss, R. Winter, M.-L. Saboungi, J. Fortner, W. S. Howells, Europhys. Lett. **27** (1994) 221
- [49] H. T. J. Reijers, W. van der Lugt, M.-L. Saboungi, Phys. Rev. **B42** (1990) 3395
- [50] H. T. J. Reijers, M.-L. Saboungi, D. I. Price, J. W. Richardson Jr., K. J. Volin, Phys. Rev. **B40** (1983) 6018
- [51] G. Seifert, R. Kaschner, M. Schöne, G. Pastore, J. Phys.: Condens. Matter **10** (1998) 1175
- [52] G. A. de Wijs, G. Pastore, A. Selloni, W. van der Lugt, J. Chem. Phys. **103** (1995) 5031
- [53] G. Galli, M. Parrinello, J. Chem. Phys. **95** (1991) 7054

- [54] G. A. de Wijs, G. Pastore, A. Selloni, W. van der Lugt, Phys. Rev. **B48** (1993) 13459
- [55] H. Leitz, Z. Phys. B: Condens. Matter **49** (1980) 65
- [56] C. N. J. Wagner, J. Vac. Sci. Techn. **6** (1969) 650
- [57] Y. Waseda, *Liquid Metals*, Ed. R. Evans and D. A. Greenwood, Inst. Phys. Conf. Ser. No. **30** (1977) 230
- [58] J. Friedel, Adv. Phys. **3** (1954) 446
- [59] P. Häussler, J. Phys. (Paris) **46** (1985) C8-361
- [60] J. Kroha, A. Huck, T. Kopp, Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 4278
- [61] J. Robertson, Phys. Rev. **B27** (1983) 6322
- [62] A. Lambrecht, Dissertation, Universität Karlsruhe (1985)
- [63] K. Breckler, Dissertation, Universität Karlsruhe (1991)
- [64] „Grundlagen der Vakuumtechnik: Berechnungen und Tabellen“, Leybold-Heraeus GmbH (1986)
- [65] R. L. Rusby, Inst. Phys. Conf. Ser. No. **26** (1975) 125
- [66] A. Ralston, *A First Course in Num. Analysis*, p. 284 McGraw-Hill, USA (1965)
- [67] R. Weiss, Dissertation, Universität Karlsruhe (1986)
- [68] B. E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading (USA) (1969)
- [69] Y. Waseda, *The Structure of Non-Crystalline Materials* (1980) McGraw-Hill, New York
- [70] H. Leitz, Dissertation, Universität Karlsruhe (1979)
- [71] J. Krogh-Moe, Acta Cryst. **9** (1956) 951
- [72] A. Lambrecht, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1980)
- [73] M. Krapp, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1984)
- [74] A. Fuchs, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1991)
- [75] M. Boller, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1994)
- [76] P. A. Doyle, P. S. Turner, Acta Cryst. **A24** (1968) 390
- [77] D. T. Cromer, J. T. Waber, Acta Cryst. **18** (1965) 104
- [78] Y. Waseda, Progress in Materials Science **26** (1981) 1
- [79] E. A. Lorch, J. Phys. **C2** (1969) 229
- [80] P. Häussler, Dissertation, Universität Karlsruhe (1980)
- [81] G. Seifert, TU Dresden, private Mitteilung
- [82] JCPDS-Datenbank der Arbeitsgruppe von Prof. Hoyer, TU Chemnitz
- [83] S. R. Elliott, J. Non-Cryst. Solids **182** (1995) 40
- [84] S. R. Elliott, J. Phys.: Condens. Matter **4** (1992) 7661
- [85] A. B. Bhatia, D. E. Thornton, Phys. Rev. **B2** (1970) 3004
- [86] S. R. Elliott, Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 711
- [87] P. H. Gaskell, D. J. Wallis, Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 66

- [88] R. Fayos, F. J. Bermejo, J. Dawidowski, H. E. Fischer, M. A. González, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3823
- [89] A. Nakano, R. K. Kalia, P. Vashista, J. Non-Cryst. Solids **171** (1994) 157
- [90] J. Robertson, Phys. Rev. **B27** (1983) 6322
- [91] W. Müller, J. Stöhr, Z. Naturf. Teil B **32** (1977) 631
- [92] R. C. Weast (ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 55<sup>th</sup> Edition, CRC-Press, 1974-1975
- [93] T. E. Faber, J. M. Ziman, Phil. Mag. **11** (1965) 153
- [94] J. M. Ziman, Adv. Phys. **16** (1967) 551
- [95] J. M. Ziman, *Prinzipien der Festkörpertheorie*, Akademie Verlag Berlin (1974) 201

# **Selbständigkeitserklärung**

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation selbständig angefertigt, die Quellen kenntlich gemacht und außer den genannten keine weiteren Hilfsmittel verwendet zu haben.

Chemnitz, im September 1998



# Thesen

- Das bei  $T = 4.2\text{K}$  aufgedampfte  $\text{Na}_x\text{Sn}_{100-x}$  ist nach den Messungen der statischen atomaren Struktur und des elektrischen Widerstands für  $25 \leq x \leq 70$  amorph.
- In  $\text{Na}_x\text{Sn}_{100-x}$  gibt es zwei im Sinne von Hume-Rothery bzw. Peierls elektronisch stabilisierte Bereiche: In beiden verschiebt ein elektronisch induzierter Peak in  $S(K)$  parallel zu  $2k_F$ , und die Atome liegen in den Minima der Friedeloszillationen. Das Elektronensystem ist in Resonanz mit der atomaren statischen Struktur. Die beiden Bereiche können jeweils einer Phase zugeordnet werden.
- Auf der Sn-reichen Seite ist der zweite Peak in  $S(K)$  der elektronisch induzierte. Zur Stabilisierung dieser Phase ist eine Verkleinerung der Na-Atome durch die Abgabe des äußersten Elektrons des Na notwendig. Dadurch ergibt sich eine Anomalie in der Atomzahldichte.
- Auf der Na-reichen Seite ist der erste Peak der elektronisch induzierte. Diese Phase wird, wie bei den Edelmetall-Polyvalentelement-Legierungen, ohne Ladungstransfer und Atomzahldichteanomalie stabilisiert. Ein Prepeak erscheint in  $S(K)$ .
- In einem mittleren Überlappungsbereich von 39 bis 60 at.% Na geschieht eine Umverteilung der Atome und die Positionen zwischen den Friedelminima werden besetzt. In der Aufspaltung des Nächstnachbarabstands in  $G(r)$  zeigt sich die Koexistenz der beiden Phasen.
- Bei der Legierung  $\text{Na}_{50}\text{Sn}_{50}$  zeigt sich nach dem Tempern ein Metall-Isolator-Übergang, der durch das Auftreten eines Gaps in der elektronischen Zustandsdichte bei  $E_F$  erklärt werden kann.
- Die Legierung mit  $\bar{Z} \approx 1.8e/a$  kann durch die Bildung eines Pseudogaps in der DOS als ein schlechtes Metall.

# Lebenslauf

## Persönliche Angaben:

Geburtsdatum: 11. November 1968  
Geburtsort: Bretten/ Baden-Württemberg  
Eltern: Peter und Elke Madel, geb. Forschner  
Familienstand: ledig

## Ausbildung:

Schulbildung: 1975 bis 1979 Dr.-Johannes-Faust-Schule in Knittlingen  
1979 bis 1988 Melanchthon-Gymnasium in Bretten  
Abschluß: Allgemeine Hochschulreife

Studium: Beginn des Studiums der Physik im Wintersemester 1988/89  
an der Universität Karlsruhe  
1991 Diplom-Vorprüfung  
1994 Diplom-Hauptprüfung  
Diplomarbeit angefertigt am Physikalischen Institut der  
Universität Karlsruhe  
Thema: Halleffekt von Si:P im Bereich des Metall-Isolator-  
Übergangs bei sehr tiefen Temperaturen  
Referent: Prof. Dr. H. v. Löhneysen  
Korreferent: Prof. Dr. P. Wölfe

Beginn der Promotion an der TU Chemnitz im Graduiertenkolleg  
„Dünne Schichten und nichtkristalline Materialien“ im Oktober  
1994

Seit 01.10.1997 wissenschaftlicher Mitarbeiter an der TU  
Chemnitz

# Danksagung

An erster Stelle danke ich Herrn Prof. Dr. P. Häussler für die interessante Themenstellung und die anregenden Diskussionen im Verlauf der gesamten Arbeit. Seine technischen und physikalischen Ratschläge waren mir stets eine große Hilfe.

Mit ihren hilfreichen Diskussionen und zahlreichen Ideen haben mich Herr Dr. H.-J. Nowak und Herr Dr. C. Lauinger durch die Zeit der Promotion begleitet.

Für die reibungslose Versorgung mit flüssigem Helium möchte ich mich bei Frau C. Friedemann, Herrn W.-H. Lißner und Herrn M. Fischer bedanken. Frau E. Straube danke ich für die Schichtdickenbestimmungen, das Bedampfen der Substrate mit Kontaktflächen und das Vorbereiten der Ausgangsmaterialien. Herrn M. Fischer danke ich auch für die Herstellung der Kohlenstoffsubstrate.

Den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Physikalischen Werkstatt um Herrn S. Arnold danke ich für die verständnisvolle und tatkräftige Unterstützung während der Zeit des Experimentierens.

Mein Dank gilt auch allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der gesamten Professur für die vielen Diskussionen und technischen Hilfestellungen.

Diese Arbeit wurde teilweise durch das Graduiertenkolleg „Dünne Schichten und nichtkristalline Materialien“ der TU Chemnitz unterstützt. Dafür möchte ich mich bei den Verantwortlichen bedanken.